

N° D'ORDRE
356.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Aymond TRANQUARD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME TERNAIRE EAU-SOUDE-CARBONATE DE SODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

9 Juin

Soutenues le 9 Juin 1965, devant la Commission d'examen.

MM. PÂRIS

Président.

COHEN-ADAD

ROLLET

SARAZIN

} *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

55, quai des Grands-Augustins, 55

1965

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Aymond TRANQUARD

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME TERNAIRE EAU-SOUDE-CARBONATE DE SODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

9 Juin

Soutenues le 9 Juin 1965, devant la Commission d'examen.

MM. PÂRIS

Président.

COHEN-ADAD

ROLLET

SARAZIN

Examineurs.



PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

55, quai des Grands-Augustins, 55

1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires..... MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER (Henri).

Professeurs honoraires..... MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD (Henri), DÉJARDIN, VIRET.

Doyen..... M. BRACONNIER.

Assesseurs..... MM. MESNARD, BODIN.

PROFESSEURS

MM.		MM	
LONGCHAMBON.....	Minéralogie.	BODIN.....	Microbiologie et Mycologie.
PRETTRE.....	Chimie industrielle.	PÉRÉS.....	Physiologie.
COURTY.....	Chimie physique.	MESNARD.....	Électronique.
KUHNER.....	Botanique.	GRANDMONTAGNE.....	Physique.
MALECOT.....	Mécanique rationnelle et appliquée	BOUTILLIER.....	Minéralogie.
PARIS.....	Chimie minérale.	LAFOUCHIERE.....	Physique nucléaire théorique.
AUMERAS.....	Chimie.	DREUX.....	Chimie organique.
COLONGE.....	Chimie organique.	TEICHER.....	Chimie industrielle.
JANIN.....	Physique générale.	PAVANS DE CECCATTY.....	Zoologie.
FLANDRIN.....	Géologie appliquée.	MERLIN.....	Chimie analytique.
BERNARD.....	Physique industrielle.	DUFAY (Maurice).....	Physique de l'Atmosphère.
DUFAY (Jean).....	Astronomie.	PHILBERT.....	Physique nucléaire.
NIGON.....	Zoologie expérimentale.	COHEN-ADAD.....	Chimie.
GAUTHIER (Henri)....	Géologie générale.	DAVID (Louis).....	Géologie générale.
WAUTIER.....	Zoologie.	CHANEL.....	Psychophysiologie.
CHOPIN.....	Chimie biologique.	MAURY.....	Méthodes mathématiques de la Physique.
BRACONNIER.....	Calcul différentiel et intégral.	DEPRAZ.....	Physique nucléaire.
CUEILLERON.....	Chimie.	GAUTHIER (Jean)....	Chimie.
EYRAUD (Charles)....	Chimie physique appliquée.	GAUME.....	Physique expérimentale.
SARAZIN.....	Physique nucléaire.		

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.		M ^{lle} MAITROT.....	Physique.
FÉRON.....	Mathématiques.	MM.	
LAFORGUE.....	Physique.	GEVIN.....	Géologie générale.
LEGAY.....	Zoologie expérimentale (S. P. C. N.).	PONASSE.....	Mathématiques.
UZAN.....	Physique (S. P. C. N.).	d'INCAN.....	Physique.
CHENEVOY.....	Géologie appliquée.	LEFEBVRE.....	Mathématiques.
GINET.....	Zoologie.	PERNET.....	Mathématiques.
ASCH.....	Physique.	CHERY.....	Physique.
MICHEL (Pierre)....	Minéralogie.	BERGEON.....	Physique (C. S. U.).
DUCKET.....	Biologie végétale.	M ^{lle} GAUTHERON.....	Chimie biologique.

MAITRES DE CONFÉRENCES

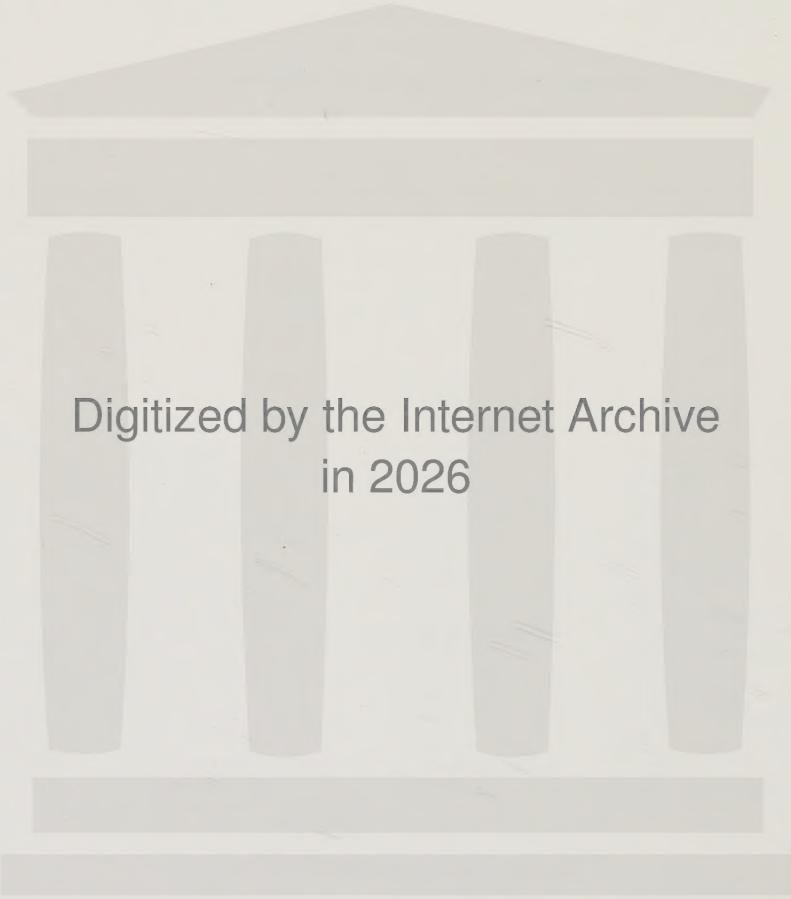
M ^{me} ÉRICSON.....	Physique générale.	MM.	
MM.		TOUSSET.....	Chimie propédeutique.
MARTEL.....	Mécanique.	FEUVRAIS.....	Physique Electricité.
ERBEIA.....	Physique.	PICARD (Claude)....	Mathématiques.
DESCOTES.....	Chimie organique.	SCHMITT.....	Physique (M. P. C.).
PICARD (Philippe)....	Mathématiques.	LAURENT.....	Chimie organique.
LEMOIGNE.....	Botanique.	ROT.....	Mathématiques.
DEMARCO.....	Géologie générale.	BÉTHOUX.....	Mathématiques.
MICHEL (Georges)....	Biochimie.	M ^{lle} CALAIS.....	Mathématiques.
LEBRETON.....	Biologie végétale.	GUSAKOW.....	Physique.
N.....	Physiologie	N.....	Mathématiques
DAVID (Jean).....	Biologie animale.	M ^{lle} THOMAS.....	Chimie minérale

MAITRE DE CONFÉRENCES ADJOINT

M. PIERRON..... Chimie.

Conseiller Administratif..... M. BURNET.

Secrétaire Principal honoraire.... M. ROUX.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MON MAITRE

MONSIEUR R. COHEN-ADAD

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie propédeutique II de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de M. le Professeur COHEN-ADAD.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à ce Maître dévoué pour les conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer au cours de mes recherches et pour le soin qu'il a pris de ma formation scientifique et humaine.

Qu'il me soit permis d'exprimer aussi à M. ROLLET, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a pris à mes travaux et la bienveillance qu'il m'a toujours manifestée.

M. le Professeur PÂRIS m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements vont également à M. le Professeur SARAZIN qui a bien voulu accepter de faire partie de mon jury et me donner le sujet de la seconde thèse.

M. le Professeur MERLIN m'a constamment aidé de ses conseils. Je ne saurais oublier la gratitude que je lui dois.

Contribution à l'étude du système ternaire eau-soude-carbonate de sodium ⁽¹⁾

par

Aymond TRANQUARD,

Laboratoire de Chimie propédeutique II
Faculté des Sciences de Lyon, Villeurbanne (Rhône).

INTRODUCTION.

Il est bien connu que la solubilité du carbonate de sodium dans les solutions aqueuses concentrées de soude est très faible et depuis longtemps, cette particularité est utilisée pour « décarbonater » une soude destinée, par exemple, à la préparation des solutions titrées. Cependant, les équilibres entre phases, dans le système ternaire soude-carbonate de sodium-eau, n'ont jamais fait l'objet d'une étude systématique.

Les premiers travaux semblent dus à Freeth [1] qui a effectué des mesures à 0, 15, 20, 25, 30, 35, 45 et 60°C. Mais cet auteur n'a pas surmonté les difficultés expérimentales qui apparaissent dans les zones riches en soude et aucune de ses isothermes n'est complète.

Quelques mesures de caractère nettement industriel ont été faites à 80, 100 et 105°C par Udinceva et Popovitch [2]. Entreprises dans un but utilitaire, elles n'apportent pas d'éléments nouveaux.

Prichodko [3] a déterminé, pour une série de six températures allant de 50 à 140°C, la solubilité du carbonate de sodium dans des solutions de soude de titre donné : 5, 15, 25, 35 et 45 % de NaOH.

Avec Morey et Burlew [4], nous trouvons une étude précise, malheureusement limitée au domaine du monohydrate de la soude, c'est-à-dire entre 60 et 70°C et pour des mélanges allant de 63 à 74 % de soude.

⁽¹⁾ Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Lyon pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences physiques.

Une détermination de l'isotherme 100°C a été effectuée par Green et Frattali [5]. Cependant, ces auteurs n'ont guère dépassé, dans leurs mesures, une concentration en soude de 30 %, plus de la moitié de l'isotherme restant en dehors du champ de leurs investigations. En outre, ils n'ont pas reconnu la véritable nature de la phase solide qui déposait le long de la courbe qu'ils ont tracée. C'est, en effet, le carbonate de sodium anhydre et non le monohydrate qui est en équilibre avec la solution dans la plus grande partie du domaine exploré.

Hostalek [6] a étudié toute une série d'isothermes entre 5 et 120°C . Mais il n'a jamais atteint les portions de courbes situées dans un domaine riche en soude, et ses déterminations sont peu précises. En outre, il n'a déterminé que des points solutions, se privant de tout contrôle pour l'identification de la phase solide en équilibre.

Enfin, Itkina a effectué une série de très bonnes mesures sur ce système, d'abord à 50°C [7], puis à 100°C [8], où l'isotherme correspondante a été tracée, sans cependant atteindre les régions les plus riches en soude. L'isotherme 150°C a été déterminée entièrement [9] ainsi que l'isotherme 50°C [10].

A l'examen de ces différents travaux, quelques constatations s'imposent:

1° Tous les points caractéristiques du ternaire sont inconnus, à l'exception de l'un d'entre eux [4].

2° Les difficultés expérimentales qu'on rencontre dans ce système sont importantes. En particulier, le dosage précis de très petites quantités de carbonate dans une solution de soude concentrée est délicat. C'est pourquoi très peu de mesures ont été faites dans les régions les plus riches en soude, qui sont aussi les plus pauvres en carbonate.

3° Aucune mesure ne semble avoir été effectuée au-dessous de 0°C , alors qu'une partie importante du diagramme se situe à basse température.

4° Le choix de la température des isothermes étudiées (toujours des valeurs entières 10, 50, 100°C , etc.) n'est pas, le plus souvent, favorable à la détermination des points caractéristiques du diagramme polythermique.

Dans ces conditions, une étude systématique du système ternaire eau-soude-carbonate de sodium, à condition d'être menée avec un appareillage permettant des mesures précises dans les zones les plus difficiles, pouvait avoir de l'intérêt.

J'ai entrepris l'établissement d'une série d'isothermes dans toute l'étendue du système en choisissant les températures de manière à préciser convenablement les points caractéristiques du ternaire. Cependant, pour effectuer ce travail, il fallait très bien connaître le système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$, car la plupart des points de triple saturation du

ternaire sont très proches, dans l'espace, des eutexies et péritexies du binaire eau-soude.

Ce binaire a fait l'objet des travaux de Pickering [11] complétés par ceux d'Antropoff et Sommer [12] et les hydrates stables qu'il fournit (à 7, 5, 4, $7/2$, 2 et $1H_2O$) sont nettement caractérisés.

Plusieurs auteurs ont, cependant, signalé des hydrates inférieurs au monohydrate. De Forcrand [13], par des mesures de chaleur de dissolution, conclut à l'existence du composé $NaOH, 2/3H_2O$. Mauret [14], par thermogravimétrie, pense avoir mis en évidence le corps $NaOH, 1/2H_2O$, tandis que Wunderlich [15] dans une étude par diffraction de rayons X admet également plusieurs hydrates fractionnaires.

L'eutectique entre $NaOH, H_2O$ et $NaOH$ a fait l'objet d'une très bonne détermination de Brodale et Giaque [16] ainsi que de Murch et Giaque [17].

Enfin, une zone de cristaux mixtes dans le domaine de la soude anhydre a été mise en évidence tout récemment par Morey et Burlew [18].

En collaboration avec MM. Rollet, Cohen-Adad et M^{lle} Negri et Péronne, j'ai repris l'étude du binaire eau-soude en m'attachant tout particulièrement à la détermination des paliers d'invariance [19]. Mais, plus récemment, j'ai dû entreprendre de nouvelles mesures de solubilité dans le but d'améliorer la précision avec laquelle étaient connus certains points caractéristiques du binaire.

I. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

Les techniques expérimentales employées dans l'étude du binaire $H_2O-NaOH$ et du ternaire $H_2O-NaOH-Na_2CO_3$ reposent sur deux méthodes essentielles :

— celle où l'on travaille à composition globale constante en faisant varier la température; c'est, d'une part l'analyse thermique, d'autre part la détermination des solubilités par mesure de la température de disparition des cristaux;

— celle où la température est maintenue constante. L'équilibre atteint, la composition des phases en présence est déterminée par analyse. C'est la méthode des solubilités.

A. Mesures à composition globale constante.

ANALYSE THERMIQUE.

On a surtout utilisé, dans ce travail, l'analyse thermique directe par échauffement. Cette méthode permet, en effet, de conduire presque à volonté la cristallisation d'un système, ce qui est précieux dans l'étude du binaire $H_2O-NaOH$ où les équilibres stables sont souvent difficiles à obtenir.

Une expérience est habituellement menée de la manière suivante :

Un mélange, préparé par pesée des constituants, est refroidi à température assez basse pour que la solidification soit complète. Suivant la composition du mélange ou la nature du système étudié, une « trempe » est effectuée dans la carboglace ou dans l'air liquide, voire dans l'eau lorsque la fusion se situe à haute température. Quand c'est nécessaire, on effectue un recuit à une température fixée et pendant un temps déterminé. Puis le mélange est réchauffé lentement et la température enregistrée en fonction du temps.

Dans bien des cas, le refroidissement rapide, à basse température, entraîne la formation d'un verre. La cristallisation se développe alors, quand la température s'élève au-dessus de la température de transformation du verre (verre $\rightarrow$ liquide surfondu). Il peut être nécessaire, pour obtenir une cristallisation totale, de faire plusieurs refroidissements et réchauffements successifs. Ces techniques sont classiques depuis les travaux de Rollet ([20], [21], [22]) et de Vuillard [23].

En opérant de façon identique d'une expérience à l'autre, régime de chauffe bien défini, même appareillage, masse de prise d'essai égale, on obtient des résultats reproductibles et il devient possible, en étudiant des mélanges de composition variable, de comparer les courbes d'analyse thermique et de faire une étude calorimétrique des invariants.

Quand il s'agit d'un mélange binaire refroidi préalablement jusqu'à cristallisation complète, la courbe de réchauffement présente, dans le cas le plus simple, un palier traduisant un phénomène d'invariance. Ce palier est généralement suivi d'un accident caractérisant la fin de fusion.

La température d'invariance est définie par l'intersection des tangentes au palier et à la partie rectiligne de la courbe qui suit.

Le graphique de Tammann du phénomène est établi en portant la longueur des paliers d'invariance en ordonnée et les compositions des mélanges en abscisse. Ces graphiques se composent, en principe, de deux segments de droites se coupant à la composition d'un eutectique ou à celle d'une combinaison.

Analyse thermique sous la pression atmosphérique. — Certaines techniques mentionnées dans ce chapitre ont fait l'objet d'une description détaillée [24].

Avec les systèmes hydroxydes alcalins-eau, les phénomènes les plus gênants sont :

— la carbonatation, l'hydratation ou la déshydratation au contact de l'air, d'où la nécessité d'un appareil étanche où l'on maintient une atmosphère d'azote;

— la corrosion, surtout importante à haute température, au-dessus de 100°C ; on utilise alors un tube laboratoire en argent; à basse température, on peut se contenter d'employer du pyrex;

— les variations brusques de volume qui accompagnent la cristallisation; lorsque le tube laboratoire n'est pas en métal, il faut utiliser un dispositif spécial permettant de faire une mesure même en cas de bris du tube : c'est un tube de verre très mince, placé dans une enveloppe de plus gros diamètre et centré grâce à des pointes repoussées vers l'intérieur; l'écart entre les deux tubes est de 1 mm et le volume intercalaire faible; lorsque la cristallisation se produit, le tube intérieur éclate, mais la mesure reste valable, le tube extérieur jouant le rôle de gaine protectrice;

— la ségrégation : les cristaux se séparent de la solution et restent au fond du tube; on y remédie par l'agitation, lorsque c'est possible, ou par l'utilisation d'un « remplissage » du tube laboratoire.

On dispose dans le mélange une spirale d'argent montée sur un tube de verre mince, ouvert aux deux bouts, ou, encore, une bourre de laine d'argent. Le contact cristaux-solution est, en outre, très amélioré à cause de l'excellente conductibilité thermique de l'argent, ce qui augmente beaucoup la qualité des mesures.

Tous ces tubes laboratoires sont utilisés avec un four classique, à faible inertie; un fil de résistance en alliage « super-imphy » enroulé sur un tube de verre pyrex en constitue l'élément chauffant. Il est calorifugé par un vase Dewar non argenté, ce qui permet de voir l'intérieur. Un bouchon de liège protégé par une plaque d'amiante ferme le tout.

Mesures sous pression élevée. — On utilise une bombe en acier inox 18/8 Mo capable de fonctionner à 500 kg et 500°C .

Celle-ci se compose de trois parties :

— un corps percé d'une cavité de 10 mm de diamètre et portant à sa partie inférieure deux méplats permettant de la saisir lors du blocage du couvercle;

— un tube central portant la gaine du couple (Thermocoax); son extrémité supérieure, filetée, permet l'ouverture de la bombe grâce à un écrou qui, prenant appui sur le couvercle, assure le déblocage de la partie centrale;

— un couvercle, vissé sur le corps de bombe; un anneau d'acier et un joint de cuivre permettent d'assurer, au réchauffement, un auto-serrage.

MESURES DE SOLUBILITÉ PAR DISPARITION DES CRISTAUX.

L'appareil est essentiellement constitué d'un vase Dewar possédant deux fenêtres non argentées, diamétralement opposées. Il est rempli

d'un liquide pouvant servir de fluide thermostatique à la température de travail (alcool méthylique ou éthylique, eau, huile de vaseline, etc.). Le bain peut être refroidi par aspiration d'air liquide dans un tube à double paroi, puis réchauffé au moyen d'une résistance électrique. Un thermomètre de contrôle permet de suivre l'évolution de la température qu'un agitateur homogénéise. Le tube laboratoire contient le mélange en cours d'étude. Dans ce mélange plonge un agitateur à plateaux vibrant à 100 p/s, avec une amplitude de 2 à 3 mm. On obtient ainsi un brassage excellent du contenu du tube laboratoire.

Fabriquée en pyrex, à partir d'un tube semi-capillaire, l'agitateur possède une cavité axiale où l'on glisse un couple fer-constantan qui permet de suivre d'une manière sensible et précise la température du mélange. Une lampe électrique de 100 W est placée derrière une des fenêtres transparentes et l'on observe les cristaux par l'autre. La lumière directe est supprimée par un écran de façon à avoir un éclairage latéral. Les cristaux apparaissent brillants sur fond sombre, ce qui améliore considérablement la visibilité.

On note, au moyen du couple, la température de disparition des derniers cristaux.

B. Mesures à température constante.

SOLUBILITÉS.

Le principe en est simple : un mélange, dont la composition est calculée de façon à obtenir une solution saturée, est maintenu dans un thermostat et agité jusqu'à obtention de l'équilibre. On laisse alors le mélange décanter, puis on effectue un prélèvement de solution saturée qu'on analyse.

Mesures de solubilité dans un ternaire. — Pour un ternaire, il existe une relation entre les points représentatifs du mélange de départ (ensemble), de la solution saturée et du résidu (reste) qui demeure au fond du tube laboratoire après prélèvement d'une partie de la phase liquide. Sur l'isotherme représentative des équilibres ces trois points sont, en effet, alignés, soit avec un point invariant, soit avec le point représentatif d'une espèce chimique, celle-là même qui sature la solution.

Cette propriété permet l'identification des phases solides si l'on connaît, en même temps que le point solution, soit le point reste (méthode des restes : Schreinemakers [25]), soit le point ensemble (méthode des ensembles : Chrétien [26]).

Plus précise et plus commode, la méthode des ensembles a été utilisée constamment, la méthode des restes fournissant, éventuellement, un contrôle complémentaire.

Les thermostats. — Entre -30°C et la température ordinaire, le thermostat utilisé est un cryostat UK 80 (Lauda).

La cuve thermostatique, rectangulaire, a une capacité suffisante (20 l) pour contenir, outre l'agitateur de bain, le thermomètre à contact et le thermomètre de contrôle, quatre tubes laboratoire à la fois.

La stabilité en température est de l'ordre de $5/100$ de degré.

Entre l'ambiant et 60°C , le thermostat est constitué d'un Dewar de 6 l rempli d'eau et fermé par un couvercle soigneusement calorifugé. La température est maintenue constante grâce à une mèche chauffante commandée par un thermomètre à contact intercalé dans le circuit grille d'un thyatron à cathode froide. Un relais électromécanique alimenté par le circuit plaque ferme ou ouvre le circuit de chauffage. Le thermostat fonctionne donc en tout ou rien. Un agitateur de bain énergique et un thermomètre de contrôle au $1/100$ de degré centigrade complètent l'équipement. On obtient, sans difficulté, une précision supérieure au $1/100$ de degré centigrade, à condition d'ajuster la puissance dépensée dans la mèche chauffante en fonction de l'écart entre la température du bain et la température extérieure.

De 80 à 100°C , une jaquette thermostatique a été employée de préférence [38]. Elle possède deux particularités : d'une part, une tubulure latérale ramène directement au bouilleur le liquide condensé dans le réfrigérant; d'autre part, la pression au-dessus du liquide du bouilleur est maintenue constante au cours du temps. Pour cela, la jaquette est reliée à un ballon de 5 l bien calorifugé, qui contient un enroulement chauffant bobiné à spires très larges sans mandrin et présentant, de ce fait, une très faible inertie. L'ensemble est connecté à la cuve d'un baromètre dont la colonne porte, à sa partie supérieure, un fil de tungstène. Un deuxième fil établit un contact permanent avec le mercure de la cuve. Le fonctionnement est très simple. On part d'une pression légèrement inférieure à la pression de réglage. Dans le tube barométrique, le ménisque de mercure est un peu en dessous de la pointe métallique.

L'enroulement chauffant est alors alimenté grâce à un relais inverseur. La dilatation de l'air fait monter la pression dans le ballon, ce qui se traduit par une élévation du ménisque. Lorsque le mercure atteint la pointe, le circuit primaire du relais se ferme et le circuit de la mèche chauffante est coupé. La pression retombe lentement, le contact est à nouveau interrompu et le cycle recommence. Avec ce dispositif, la température d'une jaquette thermostatique à eau bi-distillée a été maintenue constante à $3/100$ de degré centigrade près pendant plusieurs semaines consécutives sans dérive appréciable.

Tubes laboratoire et agitateur. — Pour les mesures effectuées à température inférieure ou égale à 100°C , les tubes laboratoire sont en verre pyrex. A 100°C , on observe une attaque au bout de deux ou trois expé-

riences faites dans le même tube; le matériel est alors systématiquement rejeté. Ce sont les solutions riches en carbonate de sodium qui se sont montrées les plus agressives.

Jusqu'à 80°C, un agitateur rotatif à joint de mercure a été utilisé. L'axe de l'agitateur est rodé avec le tube dans lequel il coulisse et les vibrations sont évitées grâce à un palier inférieur. On peut alors atteindre une vitesse de rotation de 10 t/s à condition de lubrifier légèrement le passage de l'agitateur. Le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre est ainsi considérablement réduit.

A 100°C, on observe des condensations qui empêchent l'utilisation d'un agitateur à joint de mercure. On s'est alors adressé à un agitateur vibrant à 100 p/s. La forme doit en être convenablement étudiée si l'on veut une bonne agitation, sans projection; celui qui s'est révélé le plus efficace comporte une série de plateaux d'un diamètre voisin de celui du tube laboratoire et espacés de 2 cm environ. L'étanchéité est assurée par un bouchon de caoutchouc, évidé au centre, de façon à ne présenter, à l'endroit du passage de l'agitateur, qu'une épaisseur de 5 mm.

Obtention de l'équilibre et prélèvement. — Avec les dispositifs d'agitation décrits, l'équilibre est atteint en quelques heures. On a toujours, cependant, maintenu l'agitation au moins 24 h, sauf pour les mesures à 100°C où ce temps est ramené à 6 h afin de limiter les risques d'attaque du tube laboratoire.

Le prélèvement s'effectue au moyen de pipettes de volume approprié, selon la concentration de la solution, et portées à la température du mélange à l'étude. Elles possèdent un rodage à la partie inférieure où se fixe un embout amovible garni d'un disque de verre fritté; on dispose de plusieurs embouts de longueurs différentes : les plus courts conviennent le plus souvent, car ils retiennent peu de liquide. On les choisit longs, au contraire, lorsque les cristaux flottent en surface (cas de la glace et de l'heptahémihydrate de la soude).

A partir de 60°C, les solutions riches en soude cristallisent avec une extrême facilité, ce qui rend le prélèvement hasardeux. Pour pallier cet inconvénient, on utilise une pipette à prélèvement calorifugée par un tube de silicone transparent. Cette pipette comporte une pointe en verre épais et elle se termine par un petit tube de silicone qui joue le rôle d'isolant thermique et d'hydrofuge et permet la jonction avec l'embout filtrant, amovible, garni de laine de verre. On évite ainsi l'amorçage trop rapide de la cristallisation.

Quel que soit le type de pipette utilisée, dès que le prélèvement est effectué, on retire l'embout amovible et on laisse écouler le liquide dans le vase à tarer qui sert en même temps au dosage. Cette opération est effectuée sous courant d'azote pour éviter tout risque de carbonatation.

Solubilité sous pression. — Au-dessus de 150°C, il est nécessaire de mettre en œuvre, pour les mesures de solubilité, un appareil permettant de travailler sous pression. J'ai utilisé un appareil conçu par Rollet et mis au point par Bouaziz [27].

Il comprend une bombe en acier inoxydable formant autoclave. Cet autoclave contient trois pièces en nichrome, emboîtées l'une dans l'autre. La première, en forme de cylindre à fond conique, est le tube laboratoire. La deuxième est fermée à sa partie inférieure par un filtre en acier inoxydable fritté (porosité 30) d'Ugine-Carbone. La troisième sert à recueillir la phase liquide.

La bombe, munie de son dispositif intérieur, lui-même garni du mélange à étudier, est mise en rotation autour de son axe. Cette rotation est alternativement arrêtée puis reprise de 5 en 5 s au moyen d'un doseur cyclique. Cristaux et liquide, plaqués sur les parois verticales du tube laboratoire, lors de la rotation, retombent au fond à chaque arrêt.

La filtration se fait simplement en retournant la bombe. L'ensemble est disposé dans un thermostat à air.

C. Obtention de produits purs et dosage.

Produits de départ. — Le carbonate de sodium utilisé dans ce travail est le produit Prolabo R. P. C'est l'hydrate $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Il faut également disposer de soude particulièrement exempte de carbonate pour étudier certains domaines. On s'est adressé à une méthode simple et efficace : un amalgame de sodium formé par électrolyse d'une solution de soude carbonatée est ensuite détruit par l'eau dans une pile, en régénérant une soude très pure. Un appareil, basé sur ce principe a été décrit [28]. Il a été récemment perfectionné par Cohen-Adad et Ruby [29].

Dans ce dernier appareil, la circulation de mercure est provoquée non plus par une injection d'hydrogène — ce qui nécessite une surveillance constante —, mais par un système purement mécanique. Un piston de verre, glissant librement dans un tube bien calibré est animé d'un mouvement alternatif de bas en haut. Lors de sa descente, il chasse le mercure amalgamé du compartiment électrolyseur et l'oblige à retomber en pluie dans le compartiment pile où il se désamalgame. Un fil de platine permet de court-circuiter la pile au départ, ce qui facilite le démarrage. Le prélèvement est effectué par amorçage d'un siphon, sous pression d'azote et le produit obtenu est concentré par évaporation sous vide.

Dosage. — Au cours de ce travail, il a été constamment nécessaire de doser des solutions de soude carbonatée dont la teneur en carbonate était parfois nettement inférieure à 1 ‰. De plus, des essais comparatifs ont montré qu'au cours du dosage, l'absorption du CO_2 atmosphérique

par la liqueur alcaline pouvait fausser complètement les résultats. On a donc utilisé une cellule de dosage servant en même temps de vase à tarer pour le prélèvement et permettant de travailler sous atmosphère d'azote. Le dosage lui-même est réalisé par une méthode potentiométrique : on enregistre la courbe exprimant les variations du pH de la solution en fonction du volume d'un acide titré dilué ($N/10$) délivré par une microburette à moteur synchrone. Pour éviter d'avoir à introduire un volume considérable de cet acide, on commence par neutraliser presque entièrement la soude libre au moyen d'un acide titré (N) ajouté à l'aide d'une burette ordinaire à moteur. Puis la microburette et l'enregistrement sont mis en route pour terminer le dosage. La position des points d'inflexion de la courbe permet de calculer la teneur en carbonate et en soude.

II. — SYSTÈME $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Le diagramme polythermique du ternaïre s'appuie sur les faces d'un prisme droit à base triangle rectangle isocèle. Les faces sont les plans des trois systèmes binaires : H_2O , $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$, Na_2CO_3 et leur connaissance est un préalable indispensable.

Le système eau-soude a été beaucoup étudié ([11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], mais les résultats de la bibliographie ne sont pas toujours concordants et, en particulier, certains auteurs avaient cru mettre en évidence des hydrates inférieurs au monohydrate. Nous avons donc repris les mesures et ces travaux ont fait l'objet de deux publications ([19], [24]).

Tous les hydrates signalés par Pickering ont été retrouvés; par contre, aucun des hydrates fractionnaires n'a pu être observé malgré une étude attentive du domaine de concentration compris entre la composition du monohydrate et du sel anhydre. Ce résultat est confirmé par les mesures récentes de Brodale et Giaque [16].

En abordant l'étude du ternaïre, j'ai recommencé des mesures de solubilité dans toute l'étendue du binaire eau-soude, dans le but d'améliorer la précision avec laquelle étaient connues les eutaxies et les péritaxies.

Le tableau I rassemble les coordonnées des points caractéristiques de ce système.

Le système H_2O , Na_2CO_3 a fait l'objet d'assez nombreux travaux. L'eutectique glace-carbonate décahydraté a pour coordonnées, d'après Hill et Bacon [30],

$$E \text{ (Glacé-}\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O)} : 5,71 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3; - 2,05^\circ\text{C.}$$

Les deux points de transition accessibles sous la pression atmosphérique ont été déterminés successivement par Wells et Mc Adam [31],

Richards et Fiske [32], puis Hill et Bacon [30]. Leurs coordonnées sont, d'après les premiers auteurs :

T (Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$; Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$) : 31,34 % Na_2CO_3 ; 32,00°C;

T (Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$; Na_2CO_3 , H_2O) : 33,19 % Na_2CO_3 ; 35,37°C.

TABLEAU I.

Points caractéristiques du système NaOH-H₂O.

Nature.	Tempé- rature (°C.)	Composition pondérale NaOH (%).	Phases solides.
Eutexie stable.....	-28,7	18,2	Glace + NaOH, $7\text{H}_2\text{O}$
» métastable.....	-34	19,5	Glace + NaOH, $5\text{H}_2\text{O}$
Transition.....	-24,2	22,1	NaOH, $7\text{H}_2\text{O}$ + NaOH, $5\text{H}_2\text{O}$
	-18,7	24,3	NaOH, $5\text{H}_2\text{O}$ + NaOH, $4\text{H}_2\text{O}_\alpha$
Fusion métastable.....	-1,30	35,71	NaOH, $4\text{H}_2\text{O}_\beta$
Eutexie métastable.....	-3,0	37	NaOH, $4\text{H}_2\text{O}_\beta$ + NaOH, $3\text{H}_2\text{O}$
Fusion métastable.....	2,6	42	NaOH, $3\text{H}_2\text{O}$
Transition stable.....	5,2	32,3	NaOH, $4\text{H}_2\text{O}_\alpha$ + NaOH, $7/2\text{H}_2\text{O}$
Fusion congruente stable.	15,3	38,83	NaOH, $7/2\text{H}_2\text{O}$
Eutexie stable.....	5,8	45,9	NaOH, $7/2\text{H}_2\text{O}$ + NaOH, $2\text{H}_2\text{O}$
» métastable.....	3,0	48,5	NaOH, $7/2\text{H}_2\text{O}$ + NaOH, H_2O
Transition stable.....	12,1	50,3	NaOH, $2\text{H}_2\text{O}$ + NaOH, H_2O
Fusion congruente.....	65,1	68,96	NaOH, H_2O
Eutexie stable.....	62,7	73,1	NaOH, H_2O + NaOH $_\beta$
Transformation.....	297	-	NaOH $_\beta$ + NaOH $_\alpha$
Fusion.....	321	-	NaOH $_\alpha$

Enfin, le dernier point de transition n'est pas accessible sous la pression atmosphérique. Il correspond à une pression légèrement supérieure (1,27 atm) [33]. Il a été déterminé par Waldeck, Lynn et Hill [33]. Ses coordonnées sont

T (Na_2CO_3 , H_2O ; Na_2CO_3) : 30,8 % Na_2CO_3 ; 112,5°C

Le binaire NaOH- Na_2CO_3 a été étudié en 1942 par Seward [34] qui a donné pour les coordonnées de l'eutectique :

E (NaOH- Na_2CO_3) : 22 % Na_2CO_3 ; 286°C.

Ce travail a été repris par Cohen-Adad, Michaud, Said et Rollet [35]. D'après ces auteurs, l'eutectique a pour coordonnées : 23 % Na_2CO_3 ; 286°C.

Très récemment, Morey et Burlew [18] ont donné des valeurs un peu différentes : 18,5 % Na_2CO_3 ; 287,9°C.

Citons encore le travail de Rolin et Recapet [36] sur le même sujet.

A. Description des isothermes.

L'étude du système ternaire a nécessité l'établissement d'un certain nombre d'isothermes. Les résultats numériques sont groupés dans des tableaux. Les compositions sont exprimées en pourcentages pondéraux. Le premier nombre représente toujours le pourcentage pondéral en carbonate de sodium; le deuxième, le pourcentage pondéral en soude. Le complément à 100 des chiffres ci-dessus, qui représente la teneur en eau, n'est pas indiqué.

Les isothermes sont représentées sur un triangle de référence rectangle isocèle. Le sommet de l'angle droit représente le constituant indépendant H_2O , à partir duquel on compte sur l'axe des abscisses, les compositions en carbonate, sur l'axe des ordonnées, les compositions en soude.

La température et la pression étant fixées, on ne peut avoir plus de trois phases en équilibre. La variance est alors nulle. C'est le cas d'une solution saturée à la fois en deux constituants et l'on parlera de solution invariante isotherme, d'invariant isotherme, ou, lorsqu'aucune ambiguïté n'est à craindre, d'invariant.

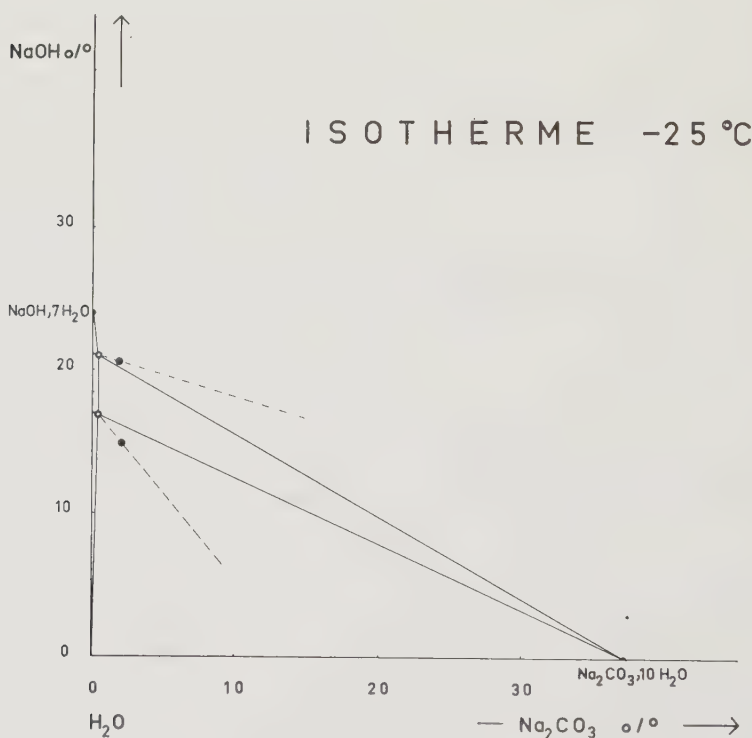


Fig. 1.

Cette étude a porté sur 22 isothermes; 10 ont fait l'objet de publications au *Bulletin de la Société Chimique de France* ([37], [38], [39]).

Isothermes — -28°C et -25°C . — Situées juste au-dessus de la température de l'eutectique binaire glace- NaOH , $7\text{H}_2\text{O}$, ces isothermes sont très courtes (fig. 1).

Elles comprennent trois branches, l'une relative à la soude heptahydratée, la seconde au carbonate décahydraté, la troisième à la glace.

Ces trois branches sont séparées entre elles par deux invariants isothermes correspondant aux solutions qui laissent déposer simultanément, l'une les phases solides NaOH , $7\text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$; l'autre Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$ et la glace.

Isothermes — -23°C ; -21°C et -19°C . — Ici encore les isothermes comportent trois branches : une branche est relative à la soude, non plus heptahydratée mais pentahydratée; une autre concerne le carbonate de sodium décahydraté; enfin la glace fournit une dernière branche de courbe toujours très courte.

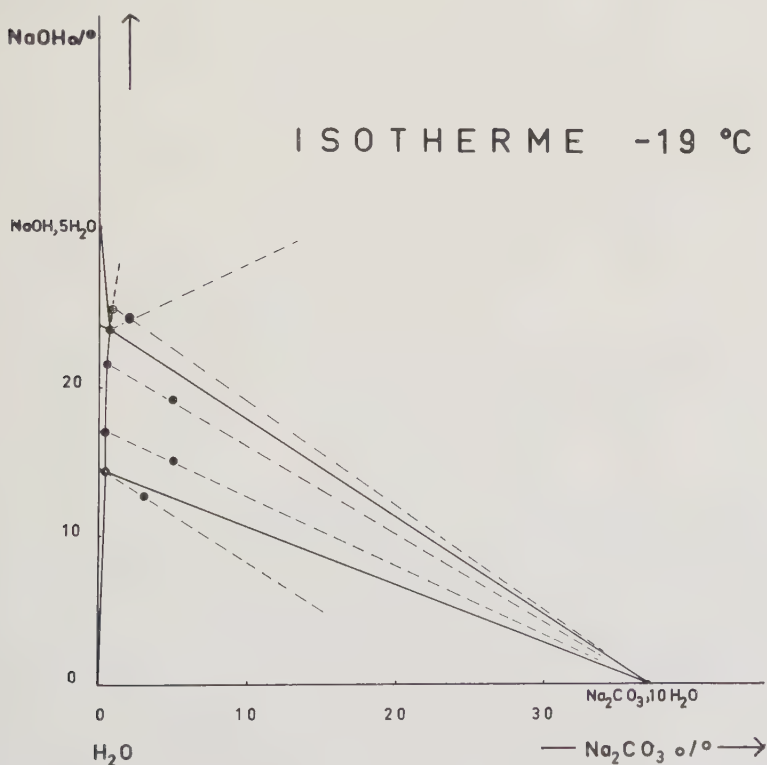


Fig. 2.

A la température de -19°C , la branche de $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ devient plus longue et une partie métastable est mise en évidence dans le domaine des concentrations élevées en soude (fig. 2).

Isotherme -15°C . — Cette isotherme est toujours composée de trois branches, mais pour la première d'entre elles, les solutions saturées abandonnent non plus le pentahydrate mais le tétrahydrate de la soude (fig. 3).

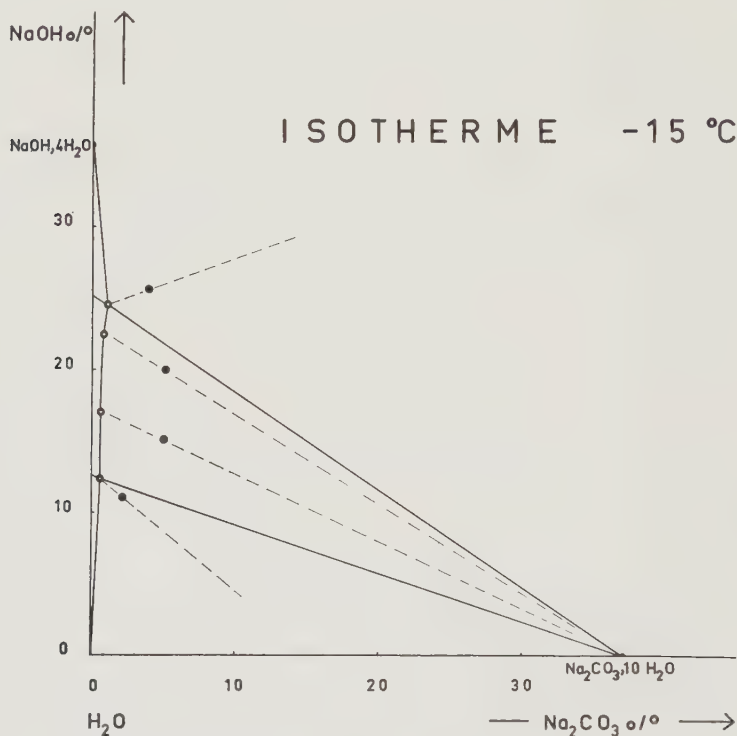


Fig. 3.

L'invariant relatif aux phases solides $\text{NaOH}, 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ la termine. Le carbonate décahydraté donne toujours une branche d'importance régulièrement croissante et qui aboutit au point représentatif de la solution laissant déposer à la fois la phase solide $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ et la glace. C'est encore la glace qui cristallise à partir des solutions saturées représentées par la troisième et dernière branche de l'isotherme.

Isothermes -10°C , $-7,5^{\circ}\text{C}$ et -5°C . — Les isothermes commencent à se compliquer. On a, tout d'abord, une branche relative à la soude tétrahydratée dont l'importance est maintenant notable. L'invariant

TABLEAU II.

Isothermes -28° , -25°C , -23°C , -21°C , -19°C .1^{er} nombre : % pondéral en Na_2CO_3 ;2^e » » » NaOH .

Tempé- rature. ($^{\circ}\text{C}$).	Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
$-28^{\circ}\text{C} \dots$	0,00	—	NaOH , $7\text{H}_2\text{O}$	0,21	1,97	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
	18,67	—	—	17,87	16,04	Glace
	0,22	1,89	NaOH , $7\text{H}_2\text{O}$	0,00	—	Glace
	18,55	19,72	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$	17,99	—	—
$-25^{\circ}\text{C} \dots$	0,00	—	NaOH , $7\text{H}_2\text{O}$	0,25	2,06	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
	21,10	—	—	16,86	14,85	Glace
	0,24	1,91	NaOH , $7\text{H}_2\text{O}$	0,00	—	Glace
	21,00	20,57	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$	17,00	—	—
$-23^{\circ}\text{C} \dots$	0,00	—	NaOH , $5\text{H}_2\text{O}$	0,32	4,00	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
	22,53	—	—	18,71	16,93	—
	0,30	2,01	NaOH , $5\text{H}_2\text{O}$	0,30	1,00	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
	22,31	23,04	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$	16,10	14,21	Glace
	—	—	—	0,00	—	Glace
	—	—	—	16,28	—	—
$-21^{\circ}\text{C} \dots$	0,00	—	NaOH , $5\text{H}_2\text{O}$	0,35	2,03	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
	23,25	—	—	15,27	14,07	Glace
	0,51	2,95	NaOH , $5\text{H}_2\text{O}$	0,00	—	Glace
	23,05	23,17	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$	15,48	—	—
$-19^{\circ}\text{C} \dots$	0,00	—	NaOH , $5\text{H}_2\text{O}$	0,52	4,90	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
	24,19	—	—	21,50	19,12	—
	0,68	2,09	NaOH , $5\text{H}_2\text{O}$	0,41	4,99	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
	23,84	24,55	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$	17,00	15,02	—
	0,84	2,02	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$	0,42	3,00	Na_2CO_3 , 10HO_2
	25,26	24,68	Métastable	14,31	12,63	Glace
	—	—	—	0,00	—	Glace
	—	—	—	14,51	—	—

qui la termine fait intervenir, outre la soude, l'heptahydrate du carbonate qui commence à se manifester dans les équilibres. La branche d'heptahydrate, d'abord minuscule, augmente de longueur avec la température pour conserver ensuite une dimension à peu près constante dans tout son domaine d'existence. Elle aboutit au point représentatif de la solution saturée à la fois en carbonates heptahydraté et décahydraté. Le déca-

TABLEAU III.

Isotherme — 15°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	NaOH, 4H ₂ O	0,59	5,03	Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O
25,07	—	—	16,94	15,03	—
1,05	3,92	NaOH, 4H ₂ O	0,61	2,17	Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O
24,50	25,54	Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O	12,29	10,99	Glace
0,78	5,12	Na ₂ CO ₃ , 10H ₂ O	0,00	—	Glace
22,41	19,93	—	12,58	—	—

hydrate du carbonate donne toujours une branche importante dont la courbure devient appréciable. L'invariant glace-Na₂CO₃, 10H₂O et la branche relative à la glace constituent les derniers éléments de ces isothermes (*fig. 4*).

Isotherme + 1°C. — Deux nouveautés caractérisent cette isotherme : l'apparition dans les équilibres d'une nouvelle espèce chimique tandis que la glace disparaît (*fig. 5*).

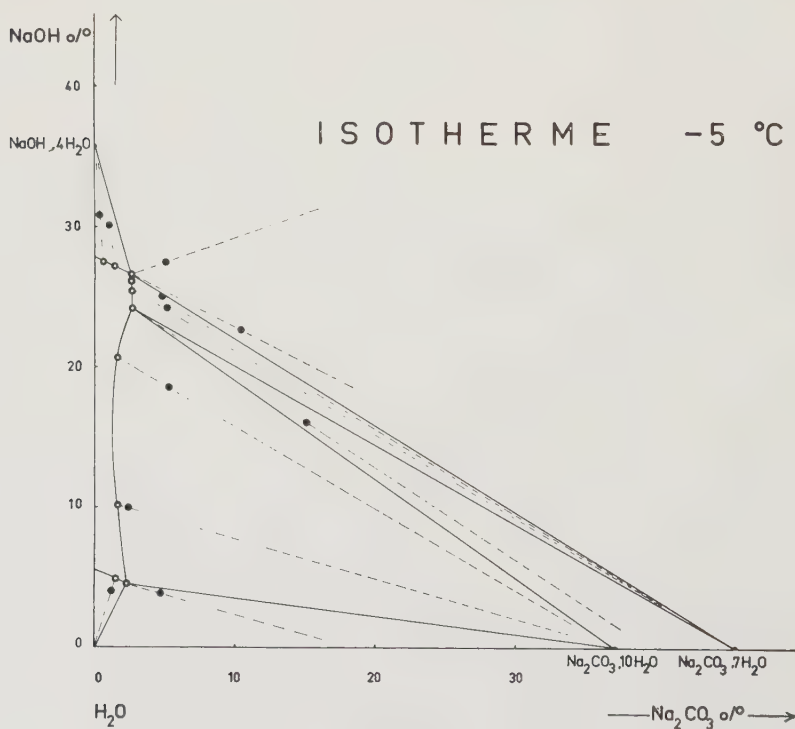


Fig. 4.

La première branche est encore due à la soude tétrahydratée, branche plus courte que précédemment et limitée au point représentatif de la solution saturée à la fois en NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$ et en Na_2CO_3 , H_2O , monohydrate du carbonate qui intervient pour la première fois. Ce monohydrate donne une branche déjà notable et qui ne va pas cesser de s'agrandir. Elle est limitée par l'invariant relatif aux phases solides Na_2CO_3 , H_2O et Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$.

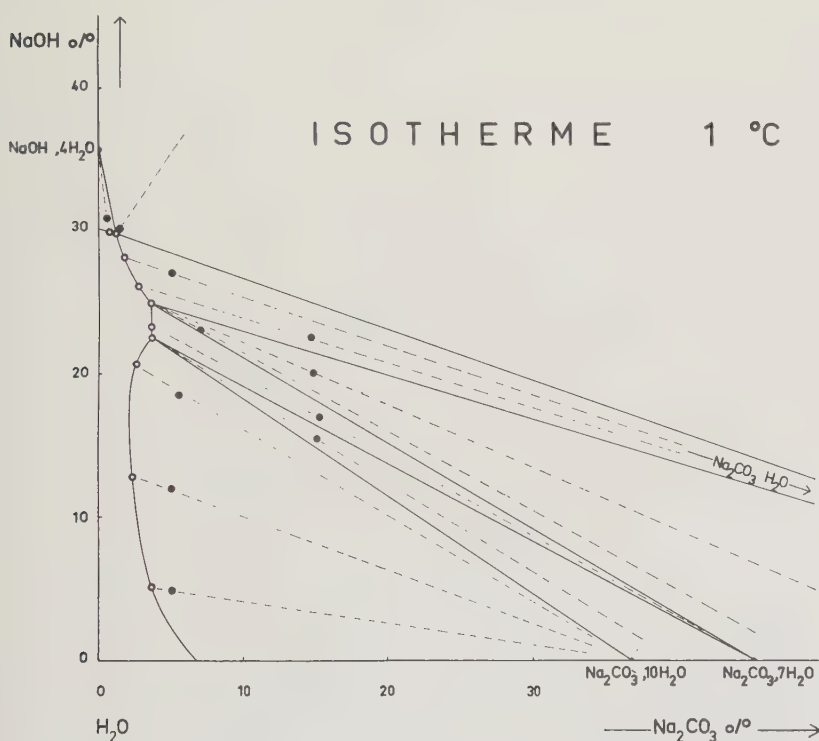


Fig. 5.

L'heptahydrate du carbonate fournit une branche de moyenne importance, à peu près verticale et qui aboutit au point représentatif de la solution en équilibre avec les carbonates heptahydraté et décahydraté. Enfin, une grande branche, à forte courbure, le long de laquelle les solutions laissent déposer le décahydrate du carbonate, complète cette isotherme.

Isothermes 8°C, 10°C et 12°C. — Nous passons maintenant au-dessus de l'eutectique binaire NaOH , $2\text{H}_2\text{O}$; NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$. Cela se traduit par l'apparition d'un domaine fermé supplémentaire (fig. 6).

TABLEAU IV.

Isotherme — 10°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH, 4 H ₂ O	1,25	5,00	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
26,30	—	—	22,62	20,50	—
0,92	0,72	Na OH, 4 H ₂ O	0,90	4,99	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
25,72	28,15	—	17,22	15,45	—
1,57	1,21	Na OH, 4 H ₂ O	0,90	4,17	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
25,42	28,04	—	12,82	11,77	—
1,95	4,97	Na OH, 4 H ₂ O	1,05	2,92	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
25,35	24,95	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O	9,04	7,00	Glace
1,96	5,05	Na OH, 4 H ₂ O	0,00	—	Glace
25,35	27,08	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O	9,51	—	—
1,83	5,02	Na CO ₃ , 10 H ₂ O			
24,98	22,99	—			

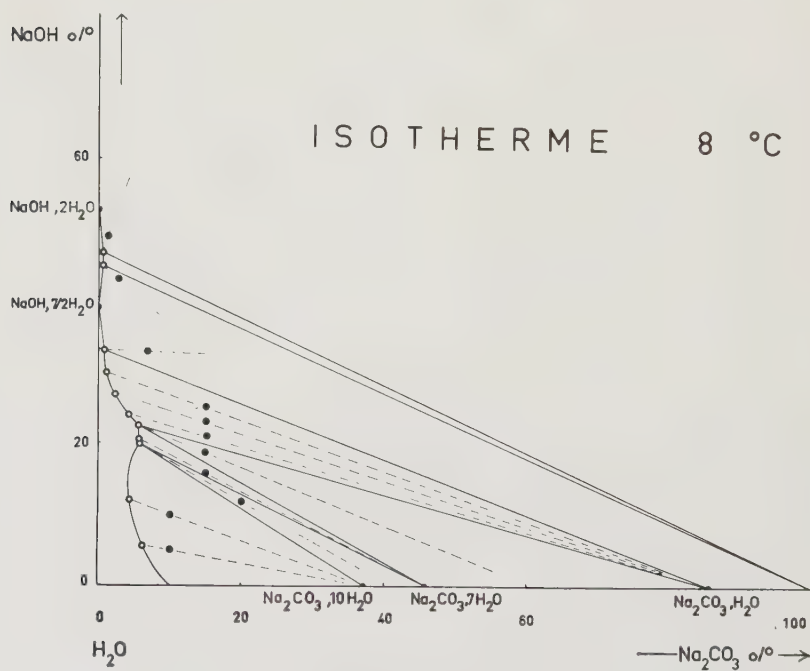


Fig. 6.

Ce domaine comprend trois branches :

La première, très courte, est relative à la soude dihydratée. Elle part du point représentatif de la solution saturée en NaOH , $2\text{H}_2\text{O}$ et aboutit à la solution invariante en équilibre avec les phases solides NaOH , $2\text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 .

TABLEAU V.

Isotherme — $7,5^\circ\text{C}$.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	1,50	5,20	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
26,08	—	—	22,47	20,34	—
0,80	0,71	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	1,10	4,84	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
26,57	27,50	—	17,40	15,76	—
1,62	1,40	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	1,12	4,02	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
26,15	27,55	—	12,84	11,91	—
2,22	4,00	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	1,48	3,16	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
25,86	25,99	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$	7,00	5,13	Glace
2,23	5,01	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$	0,00	—	Glace
25,17	23,79	—	7,65	—	—
2,20	15,12	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$			
24,74	16,64	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$			

TABLEAU VI.

Isotherme — 5°C .

0,00	—	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	2,60	15,04	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$
27,72	—	—	24,15	16,03	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
0,55	0,29	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	1,58	5,24	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
27,46	30,76	—	20,65	18,57	—
1,33	1,02	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	1,60	2,34	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
27,18	29,10	—	10,14	10,00	—
2,55	5,00	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	2,28	4,69	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
26,53	27,45	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$	4,57	3,90	Glace
2,54	10,37	NaOH , $4\text{H}_2\text{O}$	1,47	1,16	Glace
26,56	22,68	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$	4,92	4,04	—
2,56	4,78	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$	0,00	—	Glace
26,09	24,98	—	5,52	—	—
2,58	5,10	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$			
25,38	24,21	—			

TABLEAU VII.

Isotherme + 1° C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH, 4 H ₂ O	3,57	15,27	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
30,04	—	—	23,22	16,94	—
0,68	0,50	Na OH, 4 H ₂ O	3,64	15,01	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
29,87	30,85	—	22,39	16,45	Métastable
1,14	1,41	Na OH, 4 H ₂ O	3,61	15,10	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
29,74	30,10	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	22,50	15,46	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
1,76	5,04	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	2,54	5,48	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
28,06	26,97	—	20,68	18,38	—
2,71	14,68	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	2,25	5,03	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
26,08	22,52	—	12,74	11,97	—
3,52	14,84	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	3,57	5,00	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
24,83	19,97	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O	5,08	4,91	—
3,50	6,98	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	6,74	—	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
24,80	23,01	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O	0,00	—	—

La deuxième branche, verticale, correspond aux solutions saturées en carbonate anhydre. De peu d'étendue, elle se termine à l'invariant faisant intervenir le carbonate anhydre et l'heptahémihydrate de la

TABLEAU VIII.

Isotherme 8° C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
00,00	—	Na OH, 2 H ₂ O	4,16	15,20	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
46,80	—	—	23,84	20,92	—
0,049	1,20	Na OH, 2 H ₂ O	5,50	15,00	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
46,71	48,88	Na ₂ CO ₃	22,32	18,48	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
0,064	2,72	Na OH, 7/2 H ₂ O	5,58	14,95	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
44,82	42,87	Na ₂ CO ₃	20,37	15,72	—
0,00	—	Na OH, 7/2 H ₂ O	5,71	19,97	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
45,00	—	—	19,86	11,83	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
0,00	—	Na OH, 7/2 H ₂ O	4,35	10,02	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
33,13	—	—	11,97	9,92	—
0,42	6,81	Na OH, 7/2 H ₂ O	6,16	9,97	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
32,89	32,72	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	5,50	5,00	—
1,01	15,06	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	9,92	—	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
29,71	25,06	—	0,00	—	—
2,21	15,08	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O			
26,74	22,88	—			

soude. La décantation, toujours pénible dans le domaine du carbonate anhydre, est quasi nulle à 8°C; cela rend les opérations de prélèvement difficiles, d'autant plus que le précipité, très fin, colmate les filtres.

Une branche, due à l'hydrate NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$ termine ce nouveau domaine.

TABLEAU. IX.
Isotherme 10°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	NaOH , $2 \text{H}_2\text{O}$	0,065	2,89	NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$
47,97	—	—	43,97	42,49	Na_2CO_3
0,059	1,78	NaOH , $2 \text{H}_2\text{O}$	0,00	—	NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$
47,79	48,65	Na_2CO_3	44,01	—	—
0,063	3,08	NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$			
43,98	41,93	Na_2CO_3			

Le domaine inférieur comprend quatre branches :

La première, encore relative à l'heptahémihydrate de la soude, aboutit au point représentatif de la solution saturée à la fois en cet hydrate et en carbonate de sodium monohydraté.

TABLEAU X.
Isotherme 12°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	NaOH , $2 \text{H}_2\text{O}$	0,75	10,08	Na_2CO_3 , H_2O
50,17	—	—	30,98	27,89	—
0,053	0,75	NaOH , $2 \text{H}_2\text{O}$	2,14	10,20	Na_2CO_3 , H_2O
50,07	50,83	Na_2CO_3	27,12	24,74	—
0,051	0,75	Na_2CO_3	5,94	9,99	Na_2CO_3 , H_2O
49,84	49,48	—	21,67	20,89	—
0,055	23,51	Na_2CO_3	6,71	15,01	Na_2CO_3 , H_2O
47,44	36,57	—	20,77	17,51	Na_2CO_3 , $7 \text{H}_2\text{O}$
0,065	24,78	Na_2CO_3	7,21	10,12	Na_2CO_3 , $7 \text{H}_2\text{O}$
43,80	33,12	—	19,16	17,93	—
0,083	1,66	NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$	7,34	14,92	Na_2CO_3 , $7 \text{H}_2\text{O}$
42,93	41,88	Na_2CO_3	18,06	14,01	Na_2CO_3 , $10 \text{H}_2\text{O}$
0,00	—	NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$	6,37	10,21	Na_2CO_3 , $10 \text{H}_2\text{O}$
42,96	—	—	15,90	14,00	—
0,00	—	NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$	6,68	10,35	Na_2CO_3 , $10 \text{H}_2\text{O}$
34,90	—	—	8,86	7,87	—
0,28	2,99	NaOH , $7/2 \text{H}_2\text{O}$	12,32	—	Na_2CO_3 , $10 \text{H}_2\text{O}$
34,85	35,32	Na_2CO_3 , H_2O	0,00	—	—

Le long de la seconde, on note le dépôt de la phase solide $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Elle se termine lorsqu'apparaît une seconde phase solide qui est le carbonate heptahydraté.

On a ensuite une branche à peu près rectiligne, due au carbonate heptahydraté. Elle aboutit au point représentatif de la solution saturée à la fois en $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Les isothermes se terminent par une longue branche, relative au carbonate de sodium décahydraté.

Les isothermes 8 et 12°C ont été établies de façon complète, tandis qu'à 10°C , seules quelques mesures ont été effectuées, destinées à préciser les courbes de double saturation en NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 d'une part; NaOH , $2\text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 d'autre part.

Il est intéressant de noter qu'à 12°C et dans tout le domaine où l'on a comme phase solide, unique ou non, le dihydrate de la soude, la teneur en carbonate de la solution en équilibre est exceptionnellement faible, de l'ordre de 5 pour 10 000. Une simple évaporation, à l'abri de l'air, permet ainsi de préparer une soude pratiquement décarbonatée.

Isotherme 15°C . — Là encore on a deux domaines distincts. Le domaine supérieur comprend cette fois quatre branches (*fig. 7*).

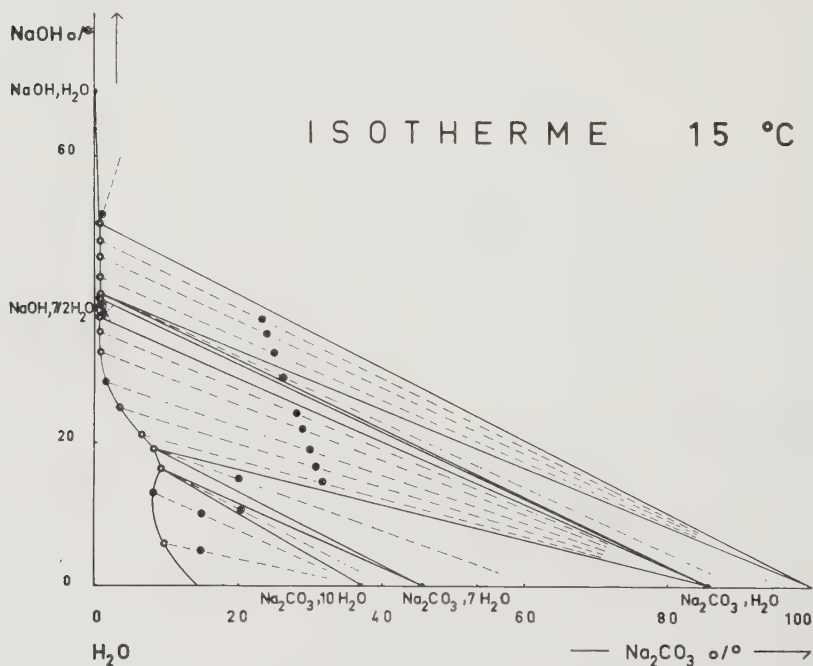


Fig. 7.

L'une est relative à la soude monohydratée. Elle aboutit au point représentatif de la solution saturée en soude et en carbonate anhydre.

On a ensuite deux branches presque verticales. La première est due au carbonate anhydre et se termine à l'invariant faisant intervenir les carbonates anhydre et monohydraté. La seconde, très courte, est relative au carbonate monohydraté. Le point représentatif de la solution invariante en équilibre avec les phases solides Na_2CO_3 , H_2O et NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$ la termine.

La dernière branche (phase solide NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$) rejoint l'axe des compositions en soude.

La seconde partie de l'isotherme diffère peu de celles relatives aux isothermes précédentes.

Le point de solubilité inférieur de la soude heptahémihydratée délimite, avec l'invariant faisant intervenir les phases solides Na_2CO_3 , H_2O et NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$ une branche de courbe correspondant à ce dernier hydrate.

TABLEAU XI.
Isotherme 15° C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	NaOH , H_2O	0,15	0,96	NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$
50,65	—	—	37,54	37,82	Na_2CO_3 , H_2O
0,063	0,84	NaOH , H_2O	0,24	28,17	Na_2CO_3 , H_2O
50,50	51,76	Na_2CO_3	35,37	23,97	—
0,060	23,28	Na_2CO_3	0,52	28,92	Na_2CO_3 , H_2O
48,10	37,19	—	32,70	21,94	—
0,058	24,04	Na_2CO_3	1,42	30,03	Na_2CO_3 , H_2O
45,86	35,12	—	28,45	18,97	—
0,075	25,06	Na_2CO_3	3,44	30,87	Na_2CO_3 , H_2O
42,95	32,38	—	24,83	16,70	—
0,095	26,32	Na_2CO_3	6,58	31,69	Na_2CO_3 , H_2O
40,65	28,98	Na_2CO_3 , H_2O	21,04	14,49	—
0,110	0,98	NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$	8,26	20,12	Na_2CO_3 , H_2O
40,05	39,10	Na_2CO_3 , H_2O	19,12	14,90	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$
0,00	—	NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$	9,22	20,30	Na_2CO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$
40,14	—	—	16,27	10,52	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
0,11	26,96	Na_2CO_3 , H_2O	8,11	14,90	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
39,34	27,24	Métastable	12,95	10,07	—
0,15	27,49	Na_2CO_3 , H_2O	9,68	14,75	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
38,12	25,82	Métastable	5,91	4,87	—
0,00	—	NaOH , $7/2\text{H}_2\text{O}$	14,16	—	Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$
37,58	—	—	0,00	—	—

Le carbonate monohydraté se manifeste à nouveau par une grande branche se terminant au point représentatif de la solution invariante laissant précipiter simultanément les carbonates monohydraté et heptahydraté.

Une branche à peu près rectiligne, relative au carbonate heptahydraté aboutit au point représentatif de la solution saturée en carbonates heptahydraté et décahydraté.

On observe enfin la courbe de solubilité de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qui rejoint l'axe des compositions en carbonate.

Isothermes 17°C et 25°C. — Nous passons maintenant au-dessus de la température correspondant à la fusion congruente de l'hydrate $\text{NaOH} \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ (fig. 8).

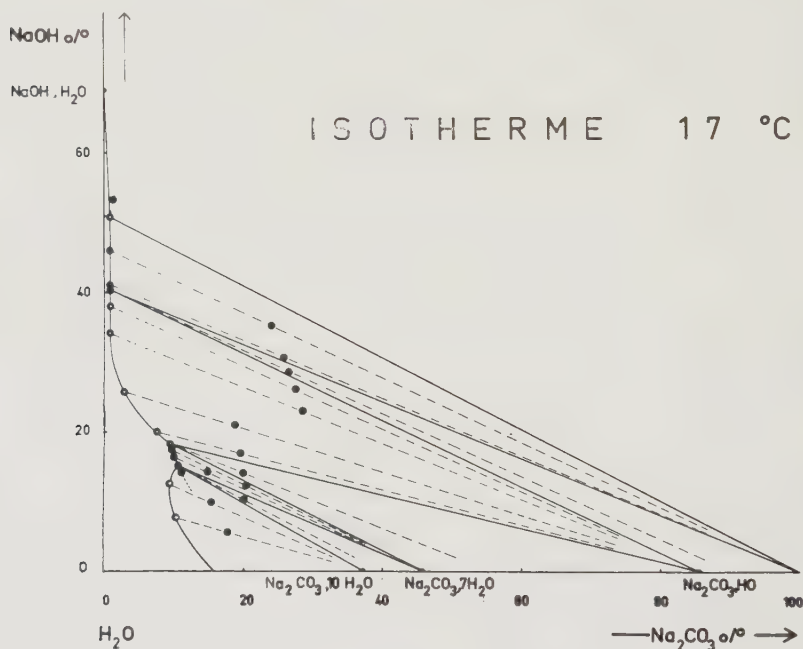


Fig. 8.

De ce fait, les isothermes ne comprennent plus qu'un seul domaine où l'on distingue cinq branches :

La première, le long de laquelle la soude monohydratée se dépose, s'arrête à la solution invariante en équilibre avec les deux phases solides $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 .

Le long de la seconde branche, pratiquement verticale, le carbonate anhydre se dépose jusqu'au point invariant faisant intervenir les carbonates anhydre et monohydraté.

TABLEAU XII.

Isotherme 17° C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH, H ₂ O	9,33	19,92	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
50,92	—	—	18,08	13,99	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
0,070	1,14	Na OH, H ₂ O	9,52	20,33	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
50,77	53,24	Na ₂ CO ₃	17,31	12,25	—
0,059	23,98	Na ₂ CO ₃	9,92	14,72	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
45,96	35,28	—	16,36	14,27	—
0,093	25,66	Na ₂ CO ₃	10,88	20,06	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
40,99	30,76	—	14,14	10,50	Métastable
0,101	26,48	Na ₂ CO ₃ ,	10,51	20,04	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
40,37	28,53	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	15,04	10,19	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
0,143	27,38	—	9,33	15,31	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
38,07	26,10	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	12,47	9,88	—
0,32	28,56	—	10,21	17,71	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
34,10	22,93	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	7,59	5,50	—
2,79	18,67	—	15,61	—	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
25,72	20,99	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	0,00	—	—
7,43	19,56	—			
19,90	17,02	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O			

On a ensuite une grande branche concernant le carbonate monohydraté. Elle aboutit au point représentatif de la solution où précipitent simultanément les carbonates monohydraté et heptahydraté.

Le carbonate heptahydraté se manifeste par une branche qui a pu être observée dans le domaine métastable, au-delà de l'invariant relatif aux carbonates heptahydraté et décahydraté.

Enfin, une branche à forte courbure le long de laquelle le carbonate décahydraté dépose à partir des solutions saturées, termine ces isothermes.

Isotherme 33° C. — Cette isotherme ressemble à la précédente dans sa partie haute, mais la branche relative au décahydrate du carbonate a disparu (*fig. 9*).

Isothermes 39° C, 60° C et 63° C. — Les isothermes se simplifient encore par la disparition de la branche relative au carbonate heptahydraté (*fig. 10*).

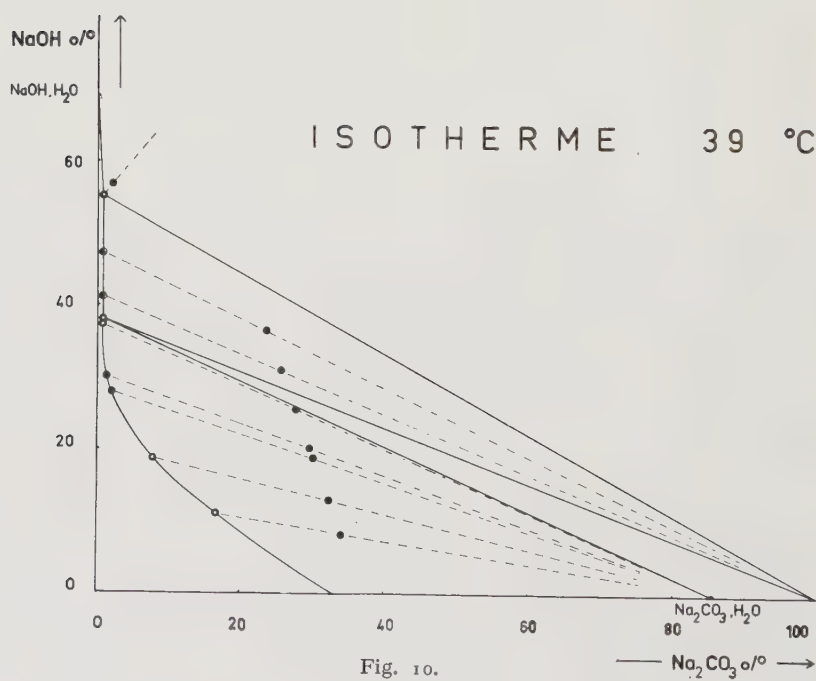
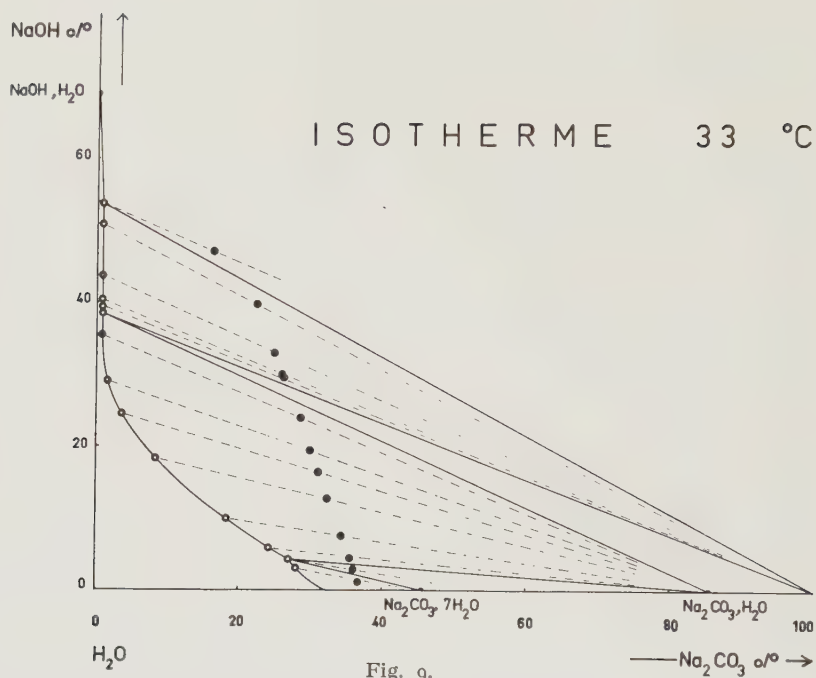


TABLEAU XIII.
Isotherme 25° C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH, H ₂ O	14,57	24,05	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
52,44	—	—	13,38	11,80	—
0,121	10,58	Na ₂ CO ₃ ,	18,61	34,43	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
52,17	47,70	Na OH, H ₂ O	10,26	7,10	Métastable
0,097	12,37	Na ₂ CO ₃	22,63	34,67	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
45,99	39,90	—	7,57	6,41	Métastable
0,180	12,86	Na ₂ CO ₃	15,35	28,51	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
40,25	35,61	—	12,69	8,45	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
0,25	Valeur	Na ₂ CO ₃ ,	16,92	23,59	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
39,00	interpolée	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	10,09	7,58	—
0,25	—	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	18,60	29,94	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
38,02	—	—	8,47	4,22	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
0,53	16,29	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	18,36	4,61	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
32,88	27,07	—	7,41	25,16	—
2,00	16,59	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	19,66	25,63	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
27,12	22,60	—	3,63	2,45	—
5,80	20,54	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	22,56	—	Na ₂ CO ₃ , 10 H ₂ O
21,50	17,87	—	0,00	—	—

TABLEAU XIV.
Isotherme 33° C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH, H ₂ O	1,43	29,83	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
53,88	—	—	29,09	19,51	—
0,125	16,18	Na ₂ CO ₃	3,52	30,98	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
53,74	47,14	Na OH, H ₂ O	24,48	16,39	—
0,11	22,28	Na ₂ CO ₃	8,24	32,32	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
50,80	39,88	—	18,38	12,79	—
0,13	24,79	Na ₂ CO ₃	18,19	34,25	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
43,70	33,10	—	10,11	7,58	—
0,17	25,86	Na ₂ CO ₃	24,20	35,47	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
40,39	30,20	—	5,94	4,30	—
0,23	26,09	Na ₂ CO ₃	26,90	35,97	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O
39,38	29,59	—	4,25	2,93	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
0,27	Valeur	Na ₂ CO ₃	28,03	36,70	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
38,50	interpolée	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	3,08	0,95	—
0,35	28,44	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O	31,88	—	Na ₂ CO ₃ , 7 H ₂ O
35,51	24,06	—	0,00	—	—

On a toujours une branche concernant la soude monohydratée aboutissant au point représentatif de la solution saturée à la fois en Na OH , H_2O et Na_2CO_3 .

Le long de la branche suivante, les solutions saturées abandonnent du carbonate anhydre jusqu'à ce qu'apparaisse une deuxième phase, le carbonate monohydraté.

Enfin, une longue branche relative au carbonate monohydraté termine les isothermes.

TABLEAU XV.

Isotherme 39°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH , H_2O	1,15	29,61	Na_2CO_3 , H_2O
55,28	—	—	30,08	20,10	—
0,135	1,95	Na OH , H_2O	1,97	30,11	Na_2CO_3 , H_2O
55,22	56,80	Na_2CO_3	27,93	18,75	—
0,143	23,55	Na_2CO_3	7,71	32,28	Na_2CO_3 , H_2O
47,14	36,44	—	18,75	12,89	—
0,170	25,59	Na_2CO_3	16,61	34,08	Na_2CO_3 , H_2O
41,06	30,93	—	11,09	8,04	—
0,30	Valeur	Na_2CO_3 ,	32,77	—	Na_2CO_3 , H_2O
38,00	interpolée	Na_2CO_3 , H_2O	0,00	—	—
0,303	27,61	Na_2CO_3 , H_2O			
37,26	25,50	—			

TABLEAU XVI.

Isotherme 60°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH , H_2O	1,08	28,97	Na_2CO_3 , H_2O
63,08	—	—	32,15	21,82	—
0,24	1,98	Na OH , H_2O	4,28	30,95	Na_2CO_3 , H_2O
62,85	62,76	Na_2CO_3	23,83	16,47	—
0,19	14,47	Na_2CO_3	10,95	32,98	Na_2CO_3 , H_2O
44,40	38,59	—	15,40	10,99	—
0,97	28,54	Na_2CO_3	23,39	35,28	Na_2CO_3 , H_2O
33,13	22,98	Na_2CO_3 , H_2O	5,92	4,80	—
0,96	28,13	Na_2CO_3	31,85	—	Na_2CO_3 , H_2O
33,10	24,09	Na_2CO_3 , H_2O	0,00	—	—

Quelques mesures ont été effectuées à 63°C pour préciser les courbes de double saturation en NaOH , H_2O et Na_2CO_3 d'une part, en NaOH et Na_2CO_3 d'autre part, ainsi que leur intersection. Le tableau XVII rassemble les résultats.

TABLEAU XVII.
Isotherme 63°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	NaOH_β	—	—	—
73,12	—	—	—	—	—
0,22	2,27	NaOH_β	0,24	0,25	NaOH , H_2O
72,87	73,94	Na_2CO_3	72,41	72,35	Na_2CO_3
0,22	2,69	NaOH_β	0,00	—	NaOH , H_2O
72,87	72,70	Na_2CO_3	72,80	—	—
0,22	1,84	NaOH_β	0,00	—	NaOH , H_2O
72,83	78,37	Na_2CO_3	64,87	—	—

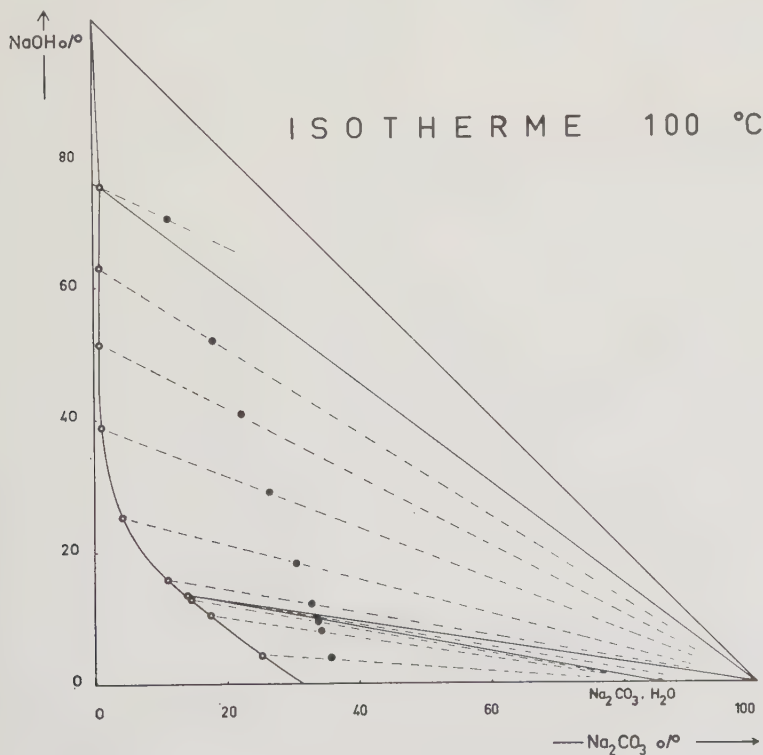


Fig. 11.

Isothermes 80°C et 100°C — Ces isothermes diffèrent des précédentes par l'intervention dans les équilibres de la soude anhydre. C'est elle qui se dépose le long de la première branche de l'isotherme que l'invariant relatif aux phases solides NaOH_β et Na_2CO_3 limite très vite. On a, ensuite, une longue branche relative au carbonate anhydre qui aboutit à l'invariant correspondant aux solutions saturées à la fois en carbonates monohydraté et anhydre. Cet invariant est situé encore plus bas que son homologue de l'isotherme 60°C.

TABLEAU XVIII.

Isotherme 80°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH	4,84	30,77	Na_2CO_3
74,58	—	—	23,83	16,97	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
0,32	1,37	Na OH	6,03	31,48	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
74,06	76,26	Na_2CO_3	21,60	15,05	—
0,32	8,61	Na_2CO_3	9,58	32,60	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
62,56	57,92	—	16,86	12,02	—
0,34	25,04	Na_2CO_3	12,27	33,30	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
42,33	32,42	—	14,10	10,13	—
1,70	28,25	Na_2CO_3	23,65	35,45	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
31,82	23,75	—	5,22	4,32	—
4,26	29,95	Na_2CO_3	31,00	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
25,29	19,17	—	0,00	—	—

TABLEAU XIX.

Isotherme 100°C.

Solution.	Ensemble.	Phases solides.	Solution.	Ensemble.	Phases solides.
0,00	—	Na OH	10,87	32,54	$\text{Na}_2\text{CO}_3,$
75,48	—	—	15,93	12,19	—
0,48	11,08	Na OH	13,84	33,32	Na_2CO_3
74,96	70,09	Na_2CO_3	13,44	10,08	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
0,42	17,82	Na_2CO_3	14,45	33,52	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
61,86	51,91	—	12,86	9,54	—
0,34	22,07	Na_2CO_3	17,32	34,10	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
51,12	40,45	—	10,51	7,94	—
0,65	26,33	Na_2CO_3	25,10	35,59	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
38,81	28,94	—	4,28	3,96	—
4,08	30,31	Na_2CO_3	30,90	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$
25,24	18,20	—	0,00	—	—

Une branche le long de laquelle les solutions saturées abandonnent du carbonate monohydraté termine les isothermes (*fig. 11*).

A température encore plus élevée, la branche relative au carbonate monohydraté doit disparaître complètement au-dessus de $112,5^{\circ}\text{C}$, température de la réaction péritectique entre Na_2CO_3 , H_2O et Na_2CO_3 (Waldeck, Lynn et Hill [33]).

B. Le diagramme polythermique.

Les isothermes tracées précédemment sont des coupes du diagramme polythermique, perpendiculaires à l'axe des températures. En superposant toutes les isothermes, nous obtenons la projection de ce diagramme sur le plan des compositions. Les invariants de chacune des coupes isothermiques effectuées se placent sur des courbes qui sont les projections des courbes spatiales, intersections de deux nappes du diagramme. Ces courbes séparent des domaines, correspondant chacun à une espèce chimique bien définie. Elles se rencontrent en des points triples, projections des points d'intersection de trois nappes du diagramme polythermique. Ce sont des points de triple saturation où une solution est en équilibre avec trois phases solides. La pression étant imposée (pression atmosphérique), un tel équilibre à quatre phases correspond à une variance nulle : c'est un invariant ternaire.

Les différentes espèces chimiques qui interviennent dans les équilibres sont parfois symbolisées dans les figures pour les rendre plus lisibles. Le pentahydrate de la soude, par exemple, est noté S_5 , le décahydrate du carbonate C_{10} .

Le diagramme polythermique s'appuie sur les faces d'un prisme droit dont la base est un triangle rectangle isocèle. Les faces sont les plans des trois systèmes binaires : $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Nous allons maintenant étudier en détail la projection du diagramme polythermique sur le plan des compositions.

Domaine du carbonate de sodium heptahydraté. — Si nous traçons simultanément les isothermes comprises entre 33°C et -10°C , le domaine du carbonate heptahydraté se dessine dans son intégralité (*fig. 12*).

Il se présente comme un ruban étroit, légèrement incurvé, limité d'un côté par le domaine du carbonate monohydraté, de l'autre par celui du carbonate décahydrate et, vers le haut, par le domaine de la soude tétrahydraté.

Quatre points caractéristiques le délimitent : sur l'axe des compositions en carbonate, les deux transitions du carbonate et deux invariants ternaires :

K, relatif aux phases solides Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$, $4\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$, $7\text{H}_2\text{O}$;

L, relatif aux phases solides Na_2CO_3 , $7 \text{ H}_2\text{O}-\text{NaOH}$, $4 \text{ H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$, H_2O .

Les basses températures. — Les valeurs très faibles des teneurs en carbonate dans ce domaine empêchent toute représentation à une échelle normale. Nous allons donc fortement dilater les abscisses pour pouvoir représenter commodément la superposition des isothermes basses températures.

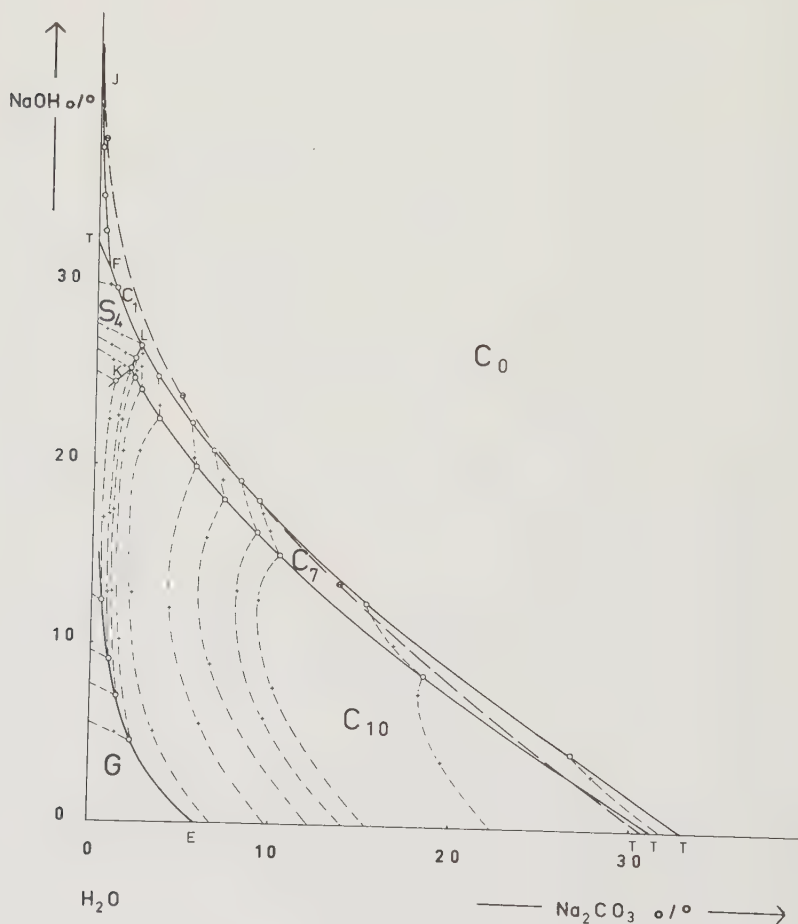


Fig. 12.

La figure 13 montre un tel diagramme. Pour le rendre plus clair, les parties d'isotherme concernant le monohydrate du carbonate ont été supprimées. Plusieurs domaines y sont entièrement délimités.

Le domaine de la glace occupe le coin inférieur gauche du diagramme. Il est séparé du domaine du carbonate décahydraté par la courbe EA, lieu des invariants faisant intervenir les phases solides glace et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Cette courbe aboutit à l'eutectique ternaire A, point de rencontre

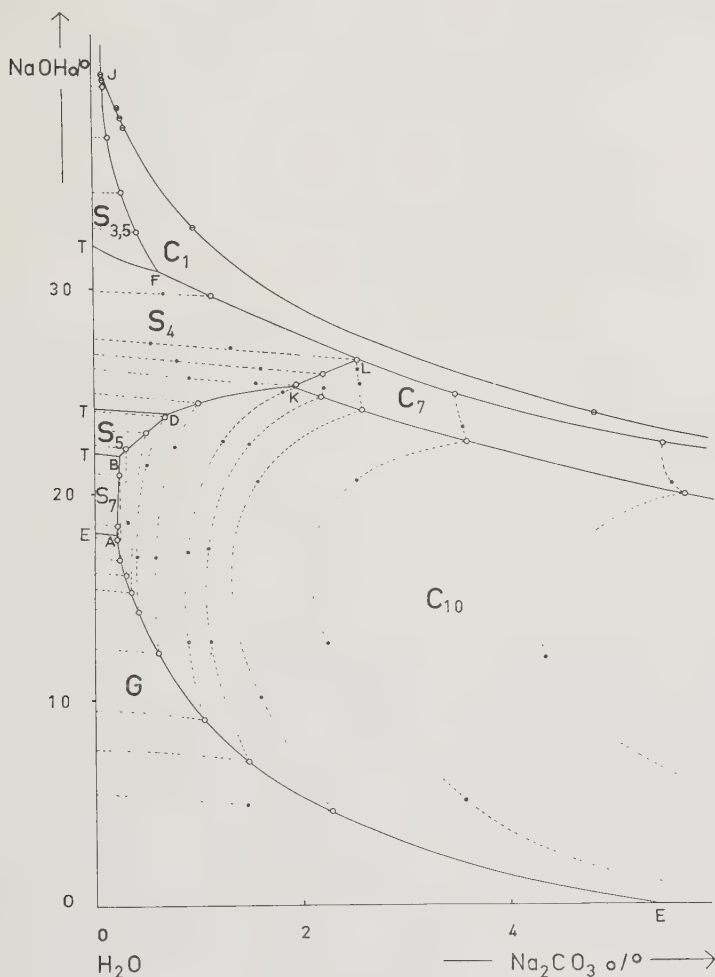


Fig. 13.

des domaines : glace, carbonate de sodium décahydraté et soude heptahydraté.

Le domaine de la soude heptahydratée est bordé par les domaines de la glace, du carbonate décahydraté et de la soude pentahydratée. On observe deux invariants ternaires : A, que nous avons déjà rencontré

et B, point figuratif de la solution en équilibre avec les phases solides : soude heptahydratée, soude pentahydratée et carbonate de sodium décahydraté.

Vient ensuite le domaine de la soude pentahydratée, dans le prolongement du précédent. Limité à droite par le domaine du carbonate décahydraté et, en haut, par celui de la soude tétrahydratée, il est peu étendu. Deux invariants ternaires B et D le bornent; D est commun aux domaines du carbonate décahydraté, de la soude pentahydratée et de la soude tétrahydratée.

Nous avons ensuite le domaine de la soude tétrahydratée remarquable en ce que la solubilité du carbonate y atteint les valeurs les plus élevées aux basses températures. Il faut monter à plus de 150°C, en effet, pour retrouver une solubilité équivalente.

Le domaine de la soude tétrahydratée est bordé par ceux de trois hydrates du carbonate (à 10, 7 et 1 H₂O) et de deux hydrates de la soude à 5 et 7/2 H₂O). Quatre invariants ternaires jalonnent ses limites : D, L, K et F. Les trois premiers ont déjà été rencontrés, l'invariant ternaire F est relatif aux phases solides soude tétrahydratée, soude heptahydratée et carbonate monohydraté.

Le domaine de la soude dihydratée. — La figure 14 est l'agrandissement du diagramme polythermique obtenu en dilatant encore l'échelle des abscisses. Seuls les points correspondant à des invariants ont été représentés afin de conserver une bonne lisibilité.

Nous voyons tout d'abord un domaine assez étendu, celui de la soude heptahydratée. Assez large au voisinage de sa limite inférieure, il devient très étroit vers le haut. Trois invariants ternaires le jalonnent : F, déjà rencontré; J, point représentatif de la solution en équilibre avec les trois phases Na₂CO₃, H₂O-Na₂CO₃-NaOH, 7/2 H₂O et H, point de triple saturation concernant les phases NaOH, 7/2 H₂O-Na₂CO₃-NaOH, 2 H₂O.

Nous abordons, ensuite, le domaine de la soude dihydratée, remarquable par son étroitesse qui traduit la très faible solubilité du carbonate de sodium dans la solution saturée en soude. Aucune autre région du diagramme ne montre de teneurs aussi faibles en Na₂CO₃. Les limites de température entre lesquelles le dihydrate de la soude est stable étant très accessibles, on peut utiliser cette particularité pour préparer une soude à peu près décarbonatée à partir d'un produit commercial dont la teneur en carbonate est presque toujours de plusieurs grammes pour-cent.

Les points triples H et M bornent ce petit domaine. M est le point représentatif de la solution invariante ternaire, saturée à la fois en NaOH, 2 H₂O; Na₂CO₃ et NaOH, H₂O.

La région des températures élevées. — Presque toutes les nappes sont situées à des températures inférieures à la température ordinaire. Trois domaines seulement sont placés au-dessus : ceux de la soude monohydratée, de la soude anhydre et du carbonate anhydre.

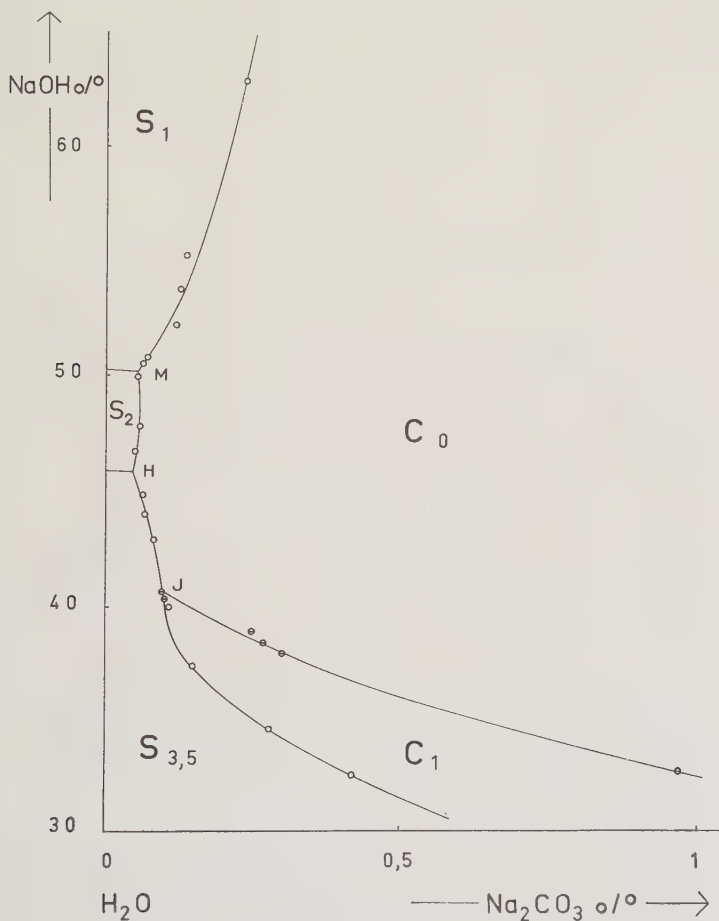


Fig. 14.

Le monohydrate de la soude a son domaine situé au-dessus de celui du dihydrate. Il est jalonné par les points triples M et R; ce dernier étant relatif aux phases solides NaOH , H_2O - NaOH - Na_2CO_3 .

Pour établir la courbe allant du point R à l'eutectique binaire NaOH - Na_2CO_3 (fig. 15), une série de mesures a été entreprise de façon à déterminer la composition de la solution en équilibre avec les phases solides NaOH et Na_2CO_3 .

En d'autres termes, l'allure du diagramme étant bien établie, on a étudié une série d'isothermes à température élevée en se limitant à la région de l'invariant isotherme $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$. Les résultats obtenus

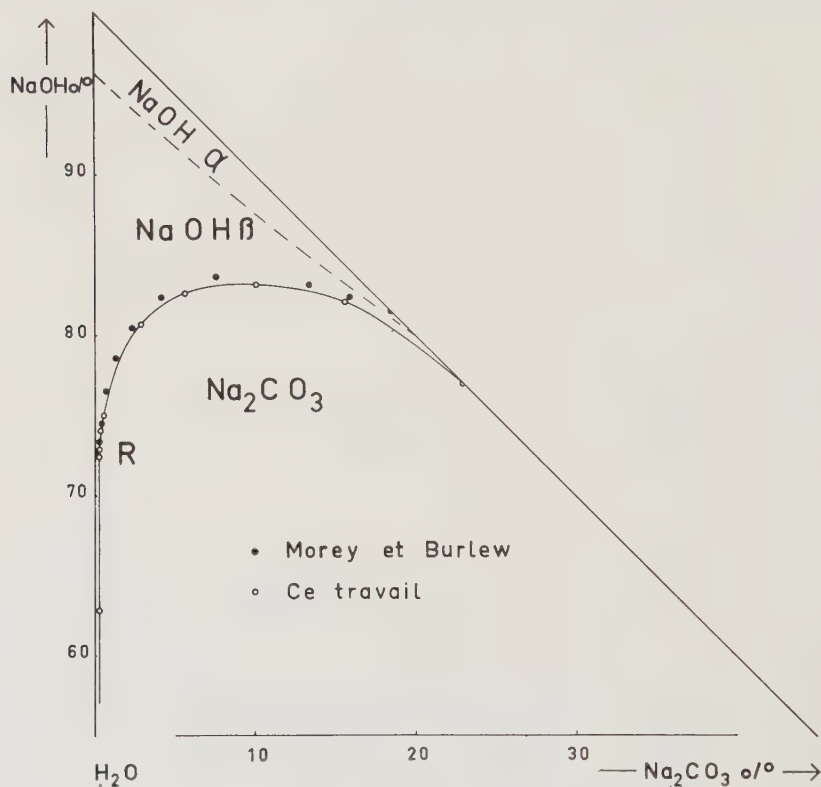


Fig. 15.

TABLEAU XX.

Courbe de double saturation en NaOH_3 et Na_2CO_3 .

Température (°C.).	Solution.	Ensemble.	Température (°C.).	Solution.	Ensemble.
80.....	{ 0,32 74,06	1,37 76,26	220.....	{ 5,56 82,6	12,3 82,7
100.....	{ 0,48 74,96	11,08 70,09	250.....	{ 10,0 83,1	8,08 87,9
185.....	{ 2,76 80,7	7,80 79,30	272.....	{ 15,6 82,1	14,9 83,5

sont groupés dans le tableau XXI et représentés figure 15, en même temps que ceux de Morey et Burlew, publiés très récemment. Comme on peut le constater sur la figure, les coordonnées du point R coïncident,

la courbe de Morey et Burlew étant, sur le reste de son parcours, légèrement plus haute que celle établie dans ce travail.

Le domaine de la soude anhydre est, en fait, surtout constitué par celui de la variété β , stable à basse température. Cependant, la variété α a un petit domaine d'existence tout à fait au sommet de la figure.

Cette région du diagramme doit être légèrement modifiée si l'on veut tenir compte de la zone limitée de cristaux mixtes mise en évidence par Morey et Burlew [18].

Le carbonate anhydre occupe la plus grande partie du triangle de référence. Ses limites seront précisées ultérieurement.

TABLEAU XXI.

Points caractéristiques du système $\text{Na OH} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Points.	Composition (%).		Température (°C).	Phases solides.
	Na OH.	Na_2CO_3 .		
A.....	18,1	0,21	— 28,8	Glace-Na OH, $7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $10\text{H}_2\text{O}$
B.....	21,9	0,24	— 24,3	Na OH, $7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na OH}$, $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $10\text{H}_2\text{O}$
D.....	24,0	0,72	— 18,8	Na OH, $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na OH}$, $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $10\text{H}_2\text{O}$
K.....	25,3	1,91	— 10,1	Na OH, $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $10\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $7\text{H}_2\text{O}$
L.....	26,6	2,57	— 4,8	Na OH, $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, H_2O
F.....	31,0	0,63	3,0	Na OH, $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na OH}$, $7/2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, H_2O
J.....	40,7	0,098	14,7	Na OH, $7/2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
H.....	45,8	0,047	5,7	Na OH, $7/2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na OH}$, $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
M.....	50,15	0,053	12,1	Na OH, $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na OH}$, $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
R.....	72,8	0,22	62,5	Na OH, $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na OH} \cdot \beta\text{-Na}_2\text{CO}_3$

Le domaine des carbonates monohydraté et anhydre. — Le domaine du monohydrate du carbonate, bien que très étendu dans la réalité, est à peine visible dans la figure 12, car il est presque perpendiculaire au plan de projection. Il part du point triple J, suit étroitement les domaines de la soude à $7/2$, puis à $4\text{H}_2\text{O}$ et ensuite celui du carbonate heptahydraté sur lequel il se projette à partir d'un certain moment pour aboutir sur l'axe des compositions en carbonate en un point dont l'abscisse est celle du point de transition du carbonate monohydraté. A partir de la transition $\text{Na}_2\text{CO}_3, 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$, la solubilité du carbonate décroît dans le binaire quand la température augmente. Ceci explique la superposition, en projection, des nappes de $\text{Na}_2\text{CO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}_2\text{CO}_3, 1\text{H}_2\text{O}$ dans le ternaire.

Le domaine du carbonate anhydre s'étend sur la plus grande partie du diagramme. Vers la gauche, il est limité par un certain nombre de courbes : celle qui joint l'eutectique binaire $\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ au point triple R le sépare du domaine de la soude anhydre (fig. 15), tandis que RM sert de frontière avec la soude monohydratée (fig. 14 et 15).

Le long de MH (*fig. 14*), c'est le dihydrate de la soude qui est limitrophe, alors que l'heptahémihydrate prend le relais, mais sur une partie seulement de son domaine, le long de HJ. C'est, enfin, le monohydrate du carbonate qui a son domaine limitrophe de celui du carbonate anhydre, le long

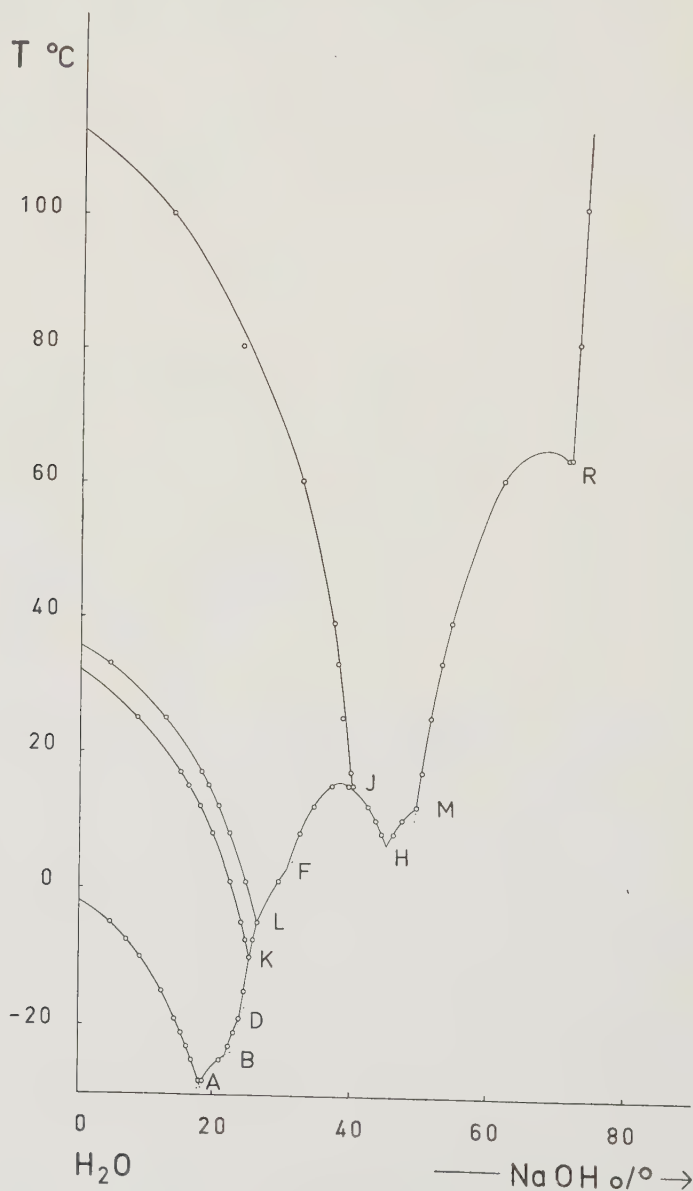


Fig. 16.

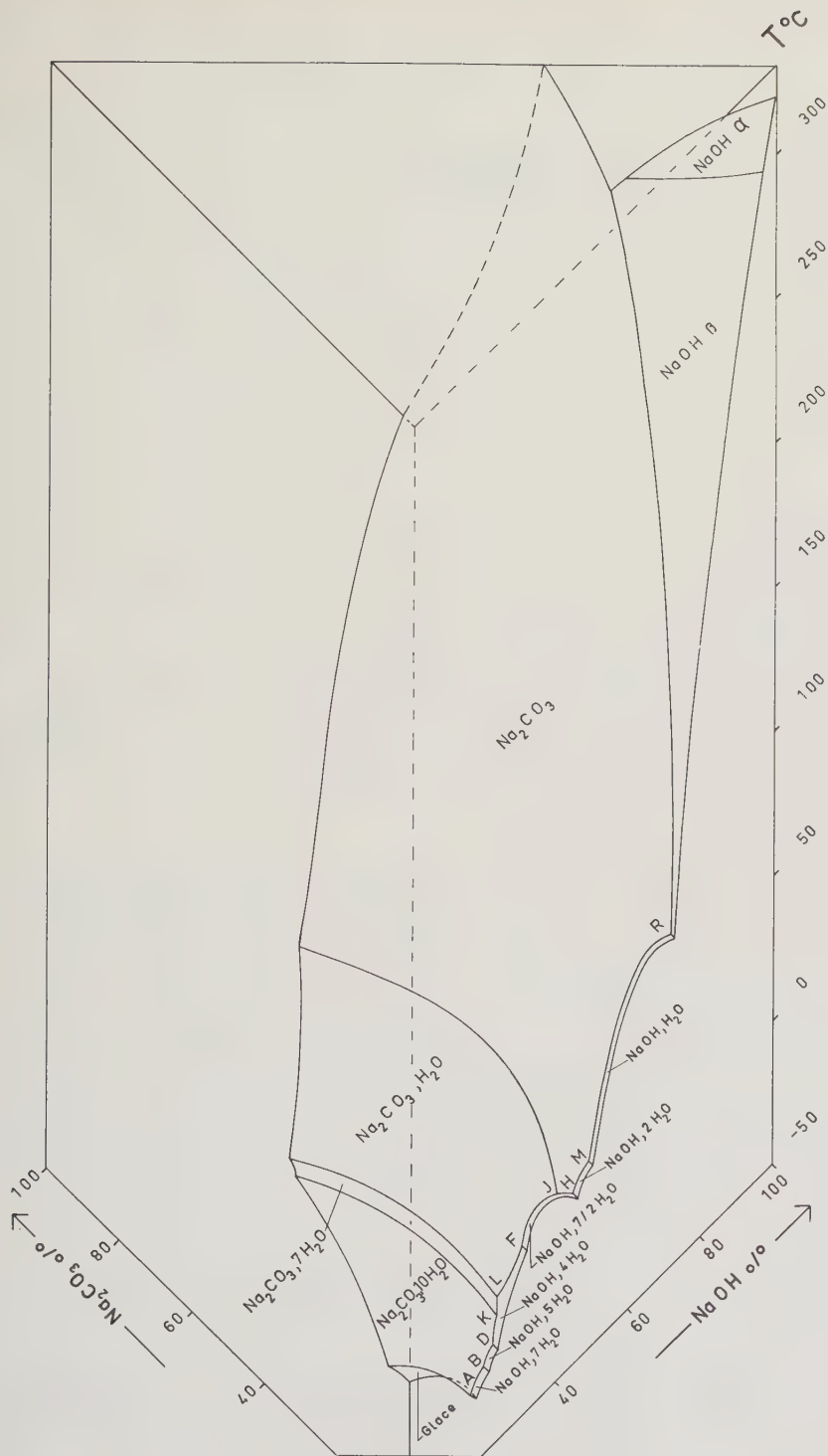


Fig. 17.

d'une courbe partant de J et aboutissant sur l'axe des compositions en carbonate, au point représentatif de la transition binaire Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$. Une partie de cette courbe (représentée en pointillé) se projette dans le domaine de l'héptahydrate du carbonate (fig. 12).

Projection sur le plan composition en soude-température. — Il reste encore, pour déterminer complètement les points caractéristiques du diagramme, à en fixer la température. Pour cela, nous allons effectuer une projection sur le plan composition en soude-température. La figure 16 montre l'aspect obtenu. Comme on pouvait s'y attendre, la solubilité du carbonate dans les solutions de soude saturées étant très faible, sur une large étendue de composition et de température, les courbes spatiales suivent étroitement les courbes de liquidus du diagramme eau-soude. On a donc renoncé à représenter les domaines des hydrates de la soude, pratiquement invisibles.

Par contre, ceux des carbonates décahydraté, heptahydraté et monohydraté sont très apparents, particulièrement ce dernier qui apparaît maintenant dans toute son ampleur.

On peut déterminer graphiquement les coordonnées des différents points triples du diagramme. Les compositions en soude sont souvent plus faciles à apprécier que sur la projection du diagramme polythermique sur le plan des compositions et la confrontation des résultats permet une précision très convenable.

Le diagramme polythermique dans l'espace. — La figure 17 en donne une vue perspective. On a dilaté l'échelle vers les faibles concentrations en carbonate pour éviter que les nappes des hydrates de la soude ne soient pratiquement invisibles. La physionomie générale du diagramme n'en est guère modifiée.

Les nappes des différentes espèces chimiques représentées dans les équilibres ont toutes été entièrement circonscrites. Cependant, la nappe du carbonate anhydre qui est de dimension très importante et sur la forme de laquelle on ne possède pas suffisamment de renseignements n'a pas été représentée au-delà de la température de l'eutexie binaire entre la soude et le carbonate anhydre. Des mesures, actuellement en cours, doivent permettre de la déterminer.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Au cours de ce travail, l'étude du système binaire : eau-soude a été reprise en vue d'obtenir un tracé plus précis des branches de liquidus. Il n'intervient pas d'autre phase solide que celles qui ont déjà été mises en évidence par Pickering.

L'étude systématique et détaillée du ternaire : $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ a été réalisée pour la première fois. Seules existaient jusqu'ici quelques amorces d'isothermes.

Le diagramme polythermique, entre les basses températures et l'isotherme $+100^\circ$, montre l'existence de douze nappes qui ont été entièrement délimitées. Ces nappes concernent la soude anhydre β , ainsi que les six hydrates de la soude qui participent à des équilibres stables, le carbonate anhydre et ses trois hydrates et enfin la glace. Les points à triple saturation (solution en équilibre avec trois phases solides), qui constituent les invariants ternaires, ont été déterminés. Le tableau XXI en rassemble les coordonnées. Un seul de ces points était connu jusqu'à présent.

Au-dessus de 100° , le diagramme du système ternaire comporte la fin de la nappe Na_2CO_3 , H_2O (jusqu'à $112^\circ,5$), le prolongement de la nappe du carbonate anhydre qui devient très importante et une treizième nappe : celle de NaOH_x . Une partie du système seulement (régions très riches en soude) reste accessible sous la pression atmosphérique.

La connaissance de ce diagramme permet notamment de préciser les conditions d'obtention d'une soude pratiquement exempte de carbonate.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] FREETH, *Trans. Roy. Soc. London*, t. A 223, 1922, p. 35.
- [2] UDINCEVA et POPOVITCH, *Z. Prikl. Chim.*, t. 4, 1931, p. 219.
- [3] PRICHODKO, *Z. Prikl. Chim.*, t. 5, 1932, p. 31.
- [4] MOREY et BURLEW, *Amer. J. Sc.*, t. 35 A, 1938, p. 185.
- [5] GREEN et FRATTALI, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 69, 1946, p. 1789.
- [6] HOSTALEK, *Chem. Listy. Vysoka Skola Chem. Tech. Prague*, t. 50, 1956, p. 716.
- [7] ITKINA, *Z. Prikl. Chim.*, t. 22, 1949, p. 278.
- [8] ITKINA, *Z. Prikl. Chim.*, t. 26, 1958, p. 495.
- [9] ITKINA et KOKHOVA, *Zhur Neorg. Khim.*, t. 5, 1960, p. 1290.
- [10] ITKINA et CHAPLYGINA, *Zhur Neorg. Khim.*, t. 8, 1963, p. 1479.
- [11] PICKERING, *J. Chem. Soc.*, t. 63, 1893, p. 890.
- [12] ANTROPOFF et SOMMER, *Z. phys. Chem.*, t. 123, 1926, p. 164.
- [13] DE FORCRAND, *C.R. Acad. Sc.*, t. 133, 1901, p. 233.
- [14] MAURET, *C.R. Acad. Sc.*, t. 240, 1955, p. 2151.
- [15] WUNDERLICH, *Thèse*, Paris, n° 4039, 1958.
- [16] BRODALE et GIAUQUE, *J. Phys. Chem.*, t. 66, 1962, p. 2051.
- [17] MURCH et GIAUQUE, *J. Phys. Chem.*, t. 66, 1962, p. 2052.
- [18] MOREY et BURLEW, *J. Phys. Chem.*, t. 68, 1964, p. 1706.
- [19] COHEN-ADAD, TRANQUARD, NEGRI, PÉRONNE et A.P. ROLLET, *C.R. Acad. Sc.*, t. 251, 1960, p. 2035.
- [20] ROLLET, *C.R. Acad. Sc.*, t. 200, 1935, p. 1763.
- [21] ROLLET, *C.R. Acad. Sc.*, t. 202, 1936, p. 1863.
- [22] ROLLET et VUILLARD, *C.R. Acad. Sc.*, t. 243, 1956, p. 383.
- [23] VUILLARD, *Thèse*, Paris, n° 3838, 1956.
- [24] ROLLET, COHEN-ADAD et coll., *Revue Chim. min.*, t. 1, 1964, p. 451.

- [25] SCHREINEMAKERS, *Z. Physik. Chem.*, t. 11, 1893, p. 76.
- [26] CHRÉTIEN, *Ann. Chim.*, t. 12, 1929, p. 9.
- [27] BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
- [28] ROLLET, COHEN-ADAD et CHOUCROUN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 146.
- [29] COHEN-ADAD et RUBY, *C.R. Acad. Sc.*, t. 258, 1964, p. 6163.
- [30] HILL et BACON, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 49, 1927, p. 2487.
- [31] WELLS et Mc ADAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 29, 1907, p. 721.
- [32] RICHARDS et FISKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 36, 1914, p. 490.
- [33] WALDECK, LYNN et HILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 54, 1932, p. 928.
- [34] SEWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 64, 1942, p. 1053.
- [35] COHEN-ADAD, MICHAUD, SAID et ROLLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 356.
- [36] ROLIN et RECAPET, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 2140.
- [37] COHEN-ADAD et TRANQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1298.
- [38] TRANQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 264.
- [39] TRANQUARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1641.

(Manuscrit reçu le 21 janvier 1965.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les détecteurs à jonction

Vu :

LES MEMBRES DU JURY,
PÂRIS COHEN-ADAD
ROLLET SARAZIN

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer,

Lyon, le 13 février 1965.

LE RECTEUR,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
P. LOUIS

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

168371-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1716.

Imprimé en France

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

168371-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1716.

Imprimé en France